I 1812/7

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XX (XXIV)

Fasc. 1–4

SECŢIA VII TEXTILE. PIELĂRIE

1974

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XX (XXIV)

Fasc. 1—4

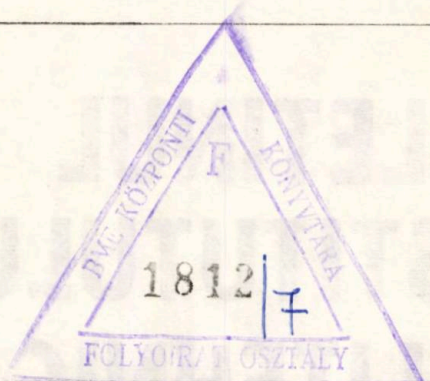
SECŢIA VII TEXTILE. PIELĂRIE

1974

1989

COLEGIUL DE REDACȚIE

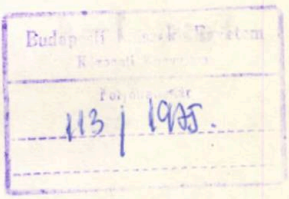
Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU,
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)



COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

VII. TEXTILE. PIELĂRIE

Prof. ing. I. ȘTEFĂNESCU
Conf. dr. ing. OLIMPIA MARCHIȘ
Conf. dr. ing. VOINEA COCIU
Conf. dr. ing. FILIP REICHER



REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. ALFRED BRAIER (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XX (XXIV), fasc. 1—4 1974

Secţia VII

TEXTILE. PIELĂRIE

SUMAR

Pag.

GH. CHIRIŢĂ şi AGLAIA CHIRIŢĂ, Studiul tăbăcirii cu aldehidă glutarică a blănurilor rezistente la spălare şi transpiraţie (franc., rez. rom.) 7

D. LIUŢE, Elementele caracteristice ale deplasării straturilor, cu salt după un număr al acestora dependent de tensiunea şi fineţea firului în timpul canetării (rom., rez. germ.) 15

ELENA ILIESCU, RITA ZEIDMAN şi MIŞILIM GRINDEA, Studiul tratamentelor de dezincrustare a bumbacului cu ajutorul razelor X (rom., rez. franc.) 21

FLORIN VĂLU, OTILIA MÂLCOMETE şi AURELIA GRIGORIU, Cercetări privind structura fibrelor polipropilenice vopsite în cîmp electric de înaltă frecvenţă (germ., rez. rom.) 25

TANIA FORST, MIHAELA RADU şi ELENA ILIESCU, Studiul comparativ al influenţei tensidelor în procesele de albire continuă a materialelor din bumbac (rom., rez. franc.) 31

FLORIN VĂLU şi AURELIA GRIGORIU, Contribuţii la intensificarea procesului de desancolare a ţesăturilor din fire de acetat de celuloză în cîmp electric de înaltă frecvenţă (rom., rez. engl.) 39

VOINEA COCIU, Metodă pentru determinarea rugozităţii suprafeţelor ce urmează a fi lipite (germ., rez. rom) 45

AURELIA GRIGORIU şi MIŞILIM GRINDEA, Fenomene de blocare cationică la vopsirea fibrelor poliacrilo-nitrilice cu coloranţi cationici (rom. ; rez. franc.) 53

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XX (XXIV), Fasc. 1—4 1974

Section VII

TEXTILE AND LEATHER INDUSTRIES

CONTENTS

Pp.

GH. CHIRIȚĂ şi AGLAIA CHIRIȚĂ, L'étude du tannage avec aldéhyde glutharique des fourrures résistantes au lavage et à la sueur (French, Romanian summary) 7

D. LIUȚE, Characteristische Elemente der Schichtenverschiebung bei Kopsspulmaschinen (mit Sprung nach einer Anzahl von Schichten, in Abhängigkeit von Spannung und Feinheit des Garns) (Romanian, German summary) 15

ELENA ILIESCU, RITA ZEIDMAN et MIŞILIM GRINDEA, L'étude des traitements de désincroustage du cotton en rayons X (Romanian, French summary) 21

FLORIN VĂLU, OTILIA MÂLCOMETE und AURELIA GRIGORIU, Untersuchungen über die Struktur der im elektrischen Feld hoher Frequenz gefärbten Polypropylenfasern (German, Romanian summary) 25

TANIA FORST, MIHAELA RADU et ELENA ILIESCU, Étude comparatif de l'influence des agents tensio-actifs dans les processus de blanchiment continu des matériaux de cotton (Romanian, French summary) . 31

FLORIN VĂLU and AURELIA GRIGORIU, The Desizing Process of Cellulose Acetat Fabrics in a High Frequency Electric Field (Romanian, English summary) 39

VOINEA COCIU, Methode zur Bestimmung der Unebenheit von zu beklebenden Oberflächen (German, Romanian summary) 45

AURELIA GRIGORIU et MIŞILIM GRINDEA, Phénomènes de blocage cationique dans la teinture des fibres acriliques avec des colorants cationiques (Romanian, French summary) 53

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XX (XXIV), Вып. 1—4 1974

Секция VII

ТЕКСТИЛЬ. КОЖЕВНИЧЕСТВО

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Г. КИРИТЭ и АГЛАЯ КИРИЦЭ, Изучение глутаральдегидное дубление смехов сопротивляющих на пому и на пофторение промывки (франц., рер. рум.) 7

Д. ЛЮЦЕ, Элементы характеризующие перемещение слоев намотки на уточные шрули, с скачком нитеводителя после числа слоев зависимого от натяжения и намерности нити при наматывании (рум., рез. нем.) 15

ЭЛЕНА ИЛИЕСКУ, РИТА ЗЕЙДМАН и МИЩИЛИМ ГРИНДЕА, Исследование обработок очистки хлопка с лучами X (рум., рез. франц.) 21

ФЛОРИН БЭЛУ, ОТИЛИА МЫЛЬКОМЕТЕ и АУРЕЛИЯ ГРИГОРИУ, Исследования к структуре полпропиленных волокон крашенных в электрическом поле высокой частоты (нем., рез. рум.) 25

ТАНЯ ФОРСТ, МИХАЭЛА РАДУ и ЭЛЕНА ИЛИЕСКУ, Сравительное изучение влиания поверхностоактивных вещество в непрерывных процессах беления хлопчеатобумажных материяллов (рум., рез., франц.) 31

ФЛОРИН БЭЛУ и АУРЕЛИЯ ГРИГОРИУ, Исследозания интенсификации расшлихтовки тканеи из ацетилцеллюлозы в электрическом поле высокой частоты (рум., рез. англ.) 39

БОИНЕА КОЧЮ, Метод определения щероховатости поверхностей подверганные впреди прилипанию (нем., рез. рум.) 45

АУРЕЛИЯ ГРИГОРИУ и МИШИЛИМ ГРИНДЯ, Явления катониой блокировки вкрашении полиакрилонитрильных волокон катонньми красителями (франц., рез, рум.) 53

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAŞI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secţia VII
TEXTILE PIELĂRIE

C. D. 675.02

L'ÉTUDE DU TANNAGE AVEC ALDÉHYDE GLUTHARIQUE DES FOURRURES RÉSISTANTES AU LAVAGE ET À LA SUEUR

PAR

GH. CHIRIŢĂ et AGLAIA CHIRIŢĂ

1. Introduction

Le traitement des peaux gélatine avec aldéhydes et surtout avec formaldéhyde, a trouvé bon nombre d'utilisations, premièrement dans le tannage combiné des cuirs et des fourrures.

La forte réactivité de l'aldéhyde formique envers les groupes réactifs du collagène et les bonnes propriétés qu'elle imprime aux cuirs tannés, a déterminé L. Seligsberger [1] à étudier le comportament en tant qu'agent tannant d'autres aldéhydes aliphatiques. C'est L. Seligsberger qui a donné les premières indications sur l'action tannante de l'aldéhyde glutharique [2] et E. M. Filachione, W. Windus, Y. Naghsky, M. L. Fein et E. H. Harris de la Eastern Utilisation Research and Developement Division — Philadelphia, ont montré les moyens d'utilisation pratique du tannage avec aldéhyde glutharique [3] ... [9].

L'aldéhyde glutharique est plus réactive au collagène que l'aldéhyde formique, glyoxal, aldéhyde succinique, aldéhyde hydroxiadipique etc [10].

La réaction de l'aldéhyde glutharique avec la collagène, commence à partir de pH = 2 environ quand, la vitesse de combinaison est relativement réduite. En même temps que la valeur de pH, la vitesse de réaction avec le collagène s'accroît et le pH optimum de tannage est la valeur de 8,0—8,5. Au dessus de pH = 9 l'aldéhyde glutharique est instable. Pourtant, elle tanne la peau car la vitesse de combinaison avec le collagène à des valeurs du pH supérieures à 9, est plus grande que la vitesse de dégradation.

Les cuirs tannés avec l'aldéhyde glutharique ont une température de contraction de 80—85°C. Filachione [4] a relevé la résistance particulière à l'action de la transpiration artificielle des cuirs tannés avec l'aldéhyde glutharique. Il a determiné le retrécissement des cuirs tannés avec aldéhyde glutharique par suite du traitement avec une solution de transpiration artificielle, qui contient lactate de sodium, urée et phosphate trissodique. L'auteur montre que par le tannage avec 12 % solution d'aldéhyde glutharique de 25 % au pH = 5, on obtient des cuirs avec une très bonne résistance à la transpiration.

Un autre attribut des cuirs tannés avec l'aldéhyde glutharique c'est leur stabilité au lavage. On a considéré la baisse de la température de contraction par suite du lavage avec une solution de savon, comme critère pour la détermination de leur résistance.

L'aldéhyde glutharyque peut également être utilisée seule au tannage ; on en obtient des cuirs souples, semblables à ceux tannés dans le chrôme, jaunes, avec des bonnes résistances mécaniques et une grande absorbtion de l'eau. La résistance à la craquelure de la face des cuirs tannés avec formaldéhyde est semblable à celle des cuirs tannés dans le chrôme.

L'aldéhyde glutharique peut aussi être utilisée dans les tannages combinés avec d'autres substances tannantes minérales ou végétales. Combinée avec le tannage végétal, elle a des effets semblables à ceux de la formaldéhyde dans le tannage combiné formaldéhyde-tanin à cette différence que, la résistance à la transpiration artificielle est meilleure et de beaucoup dans le cas du tannage avec l'aldéhyde glutharique—tannins végétaux.

L'aldéhyde gluthарique peut aussi être utiliséé dans des tannages combinés avec les sels basiques de chrôme. On peut l'utiliser au tannage simultanément avec les sels basiques de chrôme. En ce cas, elle ne contribue pas à l'agrandissement de la température de contraction des cuirs, mais uniquement à l'accelération de la vitesse avec laquelle on touche à cette température maxime de contraction.

Si l'on l'utilise au prétannage ou au rétannage des cuirs chrômes, la température de contraction dépasse de 4—7°C celle qu'on obtient au simple tannage à chrôme. On en obtient des cuirs particulièrement souples, d'une bonne résistance mécanique et d'une très bonne résistance à la transpiration artificielle et au lavage à l'eau et au savon à une température de 45—50°C.

Dans le présent travail on a eu en vue la mise en valeur des propriétés favorables que l'aldéhyde gluthарique imprime aux cuirs au tannage, pour déterminer les conditions d'obtention des fourrures d'ovines résistantes à la transpiration artificielle et au lavage, tout en conservant la souplesse, la molesse et l'extesibilité caractéristiques aux fourrures.

Dans ce but on a effectué trois séries d'expériments de tannages ; a) tannage avec l'aldéhyde gluthарique; b) tannage combiné avec aldéhyde gluthарique et chrôme et c) tannage combiné avec chrôme et aldéhyde gluthарique. Dans chacune des trois séries d'essais on a varié la concentration en aldéyde gluthарique et Cr_2O_3 au tannage ; sur les échantillons finis nous avons poursui : la résistance à la traction, l'extension au déchirement, l'indice de contraction, la résistance à la transpiration et au lavage. La solution de transpiration contient [11] par litre, 1,67 g. urée, 100 g. lactate de sodium dans une solution de 60% et 0,417 g. phosphate dissodique. Le pH de la solution est de 7,0—7,1 et on le modifie par l'adjonction du carbonate d'ammonium.

On a introduit trois échantillons de peaux d'ovines aux dimensions de 5 × 5 cm. de chaque épreuve dans la solution de transpiration artificielle où on les a laissées vingt quatre heures. La température de la solution a été de 70°C pendant 16 heures et de 45°C les 8 heures suivantes. Après ce traitement on a de nouveau mesuré les dimensions de chaque échantillon et on a calculé le pourcentage de contraction par rapport aux dimensions initiales.

Les échantillons de fourrure de 20 × 20 cm environ qui ont été découpés des peaux d'ovines, pour en determiner la résistance au lavage, ont été soumis à une opération de lavage et séchage six fois répetée (après avoir été préalablement tannées) avec les autres échantillons des trois séries d'essais (après avoir été séchés et travaillés mécaniquement et après le mesurage des dimensions).

Après le lavage et le séchage de chaque échantillon on les a mesurés et on a calculé le pourcentage de contraction par rapport aux dimensions initiales.

Dans les tableaux 4 et 5 on indique la contraction après six lavages des échantillons dont la résistance au lavage est la meilleure.

2. Méthode de travail

Comme matière première on a utilisé 40 peaux d'ovines race, catégorie 4—5, conservés par le sel et le séchage. On les a mouillées, ensuite on les a lavées deux fois (en les agitant dans un tonneau) pendant 5 heures avec 700 % d'eau contenant 0,9 g/l alcool gras sulfaté, 0,5 g/l carbonat de sodium calciné et 0,8 g/l solution d'ammoniaque. Le picklage a été fait dans le tonneau 24 heures durant avec 3,7 g/l acid sulfurique, 2,4 g/l acide lactique, 0,5 g/l acide formique et 7,5 g/l clorure de sodium. Après le picklage on a retiré les peaux dans la solution et on les a laissée se reposer 24 heures après quoi on leur a graissé le cote de la chair avec une émulsion formée de

100 g/l huile sulfaté M.V. et 25 g/l solution d'ammoniaque. Une fois graissées, on a laissé les peaux d'ovines se reposer pendant 24 heures à l'état étendus. On a coupé chacune des 40 peaux d'ovines qui ont été mise en oeuvre en deux „canate" (moitié), on en a découpé de chacune des échantillons pour l'analyse physico-mécanique, des échantillons d'environ 20 × 10 cm pour en déterminer la résistance au lavage ; on a coupé le reste en morceaux d'environ 15 × 15 cm.

Les morceaux de peau ont été partagés pour toutes les épreuves effectuées dans les 3 séries.

a. *Tannage avec aldéhyde glutharique* (série I). Des échantillons de peaux d'ovines ont été soumis au tannage avec 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, 10 % solution d'aldéhyde glutharique 25 %. Les tannages ont été effectués au tonneau avec 500 % d'eau à pH = 8 pendant 24 heures, dont les premières six durant en agitant les peaux. Le pH des solutions a été périodiquement corrigé par une solution de carbonate de sodium de 10%. Après tannage, les échantillons de peaux ont été séchés, travaillés mécaniquement et ensuite analysés.

b. *Tannage combiné aldéhyde glutharique-chrôme*. Cinq lots de peaux d'ovines ont été tannés avec 2 %, 4 %, 6 % 8 % et 10 % solution de 25 % aldéhyde glutharique dans les mêmes conditions que pour le point a). Chaque lot de peaux a été divisé en 4 portions, qui ont été rétannées dans le chrôme avec 0,6%, 0,8 %, 1 % et 15 % Cr_2O_3. Le tannage à chrôme à été fait dans le tonneau avec 500 % d'eau et de sel basique de chrôme à une basicité de 33,3 %. On a agité des peaux 6 heurs durant, après quoi on les a laissées dans la flote une nuit. Après le retannage dans le chrôme, on les a laissées se reposer 24 heures on les a neutralisées, séchées, travaillées mécaniquement en vue des analyses.

c. *Tannage combiné chrôme-aldéhyde glutharique*. Quatre lots de peaux d'ovines ont été tannés à chrôme avec 0,6 %, 0,8 %, 1 % et 1,5 % Cr_2O_3 sous forme de sel basique de chrôme de 33,3 % basicité. Le tannage a eu lieu à tonneau dans une flote de 500 % et par agitation pendant 6 heures après quoi les peaux sont restées à la flote pour la nuite. Après 24 heures de repos en vue de la réalisation complète de la combinaison des sels de chrôme, les peaux ont été partagées en 5 portions qui ont été soumises au rétannage avec 2 %, 4 %, 6 %, 8 % et 10 % aldéhyde glutharique sous forme de solution de 25 % dans les mêmes conditions que pour le point a). Après rétannage avec aldéhyde glutharique les échantillons de peau d'ovines ont été séchés et travaillés mécaniquement en vue de leur analyse.

3. Discussion des résultats

Pour réaliser des fourrure d'ovines à attributs physico-mécaniques adéquants, résistantes à la sueur et qui conservent, si possible, leurs proportions après lavages répétés, il a fallu trouver la méthode de tannage adéquate. Aussi a-t-on entrepris, à partir des données de la littérature citée, le tannage avec aldéhyde glutharique et les tannages combinés aldéhyde glutharique-chrôme et chrôme-aldéhyde glutharique. Le facteur essentiel qui influe tout particulièrement sur le but poursuivi c'est la concentration en aldéhyde glutharique et chrôme utilisées au tannage.

Dans le tableau 1 il y a les résultats de l'analyse de certaines qualités physiques des fourrures d'ovines tannées avec aldéhyde glutharique à différentes concentrations. Dans le tableau 1 on remarque qu'une fois la concentration en aldéhyde glutharique au tannage accrue, la résistance à la traction, à la craquelure de la face, l'extension au déchirement et l'extension à la craquelure de la face diminuent jusqu'à des valeurs qui vont influencer négativement la qualité des fourrures finies. En même temps baisse l'indice de contraction des échantillons de fourrure tandis que s'accroît leur résistance à la sueur. En tannant avec 10% solution d'aldéhyde glutharique de 25%, les échantillons de fourrure ne suffriront aucune modification de leur dimension au traitement avec solution de transpiration artificielle. Les fourrures tannées avec d'aldéhyde glutharique à différentes concentrations (tableau 2)

Tableau 1

Influence de la concentration en aldéhyde glutharique sur certains attributs physiques des fourrures d'ovines

Aldéhyde-glutharique solution 25 %	Résistance à la traction	Résistance à la craquelure de la face Kgf/mm²	Allongement à la rupture %	Allongement à la craquelure de la face %	Indice de contraction %	Résistance à la transpiration artifficielle %
2	1,62	1,25	55	36	45,3	39
4	1,4	1,03	52	32	30	17,7
6	1,24	0,84	50,5	31,6	24,5	6
8	1,08	0,6	50	31	23	4
10	1,05	0,45	49	—	20,2	0

Tableau 2

Influence de la concentration en aldéhyde glutharique et Cr_2O_3 sur certains attributs physiques des fourrures d'ovine tannées par la combinaison aldéhyde glutharique-chrôme

Numéro de l'échantillon	Aldéhide glutharique solution de 25 %	Cr_2O_3 %	Résistance à la traction Kgf/mm²	Résistance à la craquelure de la face Kgf/mm²	Allongement à la rupture %	Allongement à la craquelure de la face %	Indice de contraction %	Résistance à la transpiration artifficielle %
1	2,0	—	1,62	1,25	55,0	36,0	45,3	39,0
2	2,0	0,6	1,75	1,20	51,0	39,0	26,8	15,2
3	2,0	0,8	1,58	1,28	62,0	45,0	25,9	12,0
4	2,0	1,0	1,75	1,30	65,5	46,0	24,04	10,5
5	2,0	1,5	1,72	1,35	64,0	52,0	12,0	7,0
6	4,0	—	1,40	1,03	52,0	32,0	30,0	17,7
7	4,0	0,6	1,55	1,10	56,0	30,0	26,0	9,0
8	4,0	0,8	1,50	1,10	60,0	40,0	25,7	7,0
9	4,0	1,0	1,60	1,15	50,5	47,0	24,0	6,4
10	4,0	1,5	1,65	1,20	64,0	48,0	10,4	2,0
11	6,0	—	1,24	0,84	50,5	31,6	24,5	6,0
12	6,0	0,6	1,40	0,90	59,0	36,0	21,0	3,2
13	6,0	0,8	1,54	1,00	63,0	39,0	18,2	1,0
14	6,0	1,0	1,65	1,05	58,0	43,0	15,0	0,0
15	6,0	1,5	1,60	1,15	62,0	48,0	11,2	0,0
16	8,0	—	1,08	0,60	50,0	31,0	23,0	4,0
17	8,0	0,6	1,36	0,81	58,5	32,0	20,6	0,0
18	8,0	0,8	1,40	0,80	51,0	36,0	14,0	0,0
19	8,0	1,0	1,50	0,90	60,0	36,0	12,0	0,0
20	8,0	1,5	—	1,02	—	40,0	10,1	0,0
21	10,0	—	1,05	0,45	49,0	—	20,2	0,0
22	10,0	0,6	1,20	0,67	59,8	30,0	14,2	0,0
23	10,0	0,8	1,35	0,76	56,0	31,0	8,5	0,0
24	10,0	1,0	1,36	0,85	58,0	38,0	2,4	0,0
25	10,0	1,5	1,38	0,96	57,7	42,0	0,0	0,0

Tableau 3

Influence de la concentration en Cr_2O_3 et en aldéhyde glutharique sur certains attributs physiques des fourrures d'ovines tannées par la combinaison chrôme-aldéhyde glutharique

Cr_2O_3 %	Aldéhyde glutharique solution de 25%	Résistance à la traction Kgf/mm²	Résistance à la craquelure de la face Kgf/mm²	Allongement à la rupture %	Allongement à la craquelure de la face %	Indice de contraction %	Résistance à la transpiration artifficielle %
0,6	—	1,70	1,50	55,0	42,0	39,74	39,0
0,6	2,0	1,70	1,20	—	38,0	27,2	12,6
0,6	4,0	1,50	1,05	—	36,0	25,5	7,4
0,6	6,0	1,35	0,85	52,0	34,0	22,8	1,2
0,6	8,0	1,30	0,78	50,0	32,0	19,8	0,0
0,6	10,0	1,20	0,65	56,0	28,0	12,4	0,0
0,8	—	1,66	1,52	58,5	45,0	38,5	39,0
0,8	2,0	1,60	1,25	56,0	43,0	31,6	10,5
0,8	4,0	1,54	1,15	55,0	38,0	24,4	5,0
0,8	6,0	1,50	0,98	54,0	37,0	16,7	0,0
0,8	8,0	1,42	0,75	50,0	32,0	13,8	0,0
0,8	10,0	1,32	0,70	52,0	30,0	7,4	0,0
1,0	—	1,70	1,50	67,0	52,0	36,84	38,84
1,0	2,0	1,70	1,25	54,0	45,0	25,1	12,2
1,0	4,0	1,52	1,10	56,0	43,0	21,7	4,0
1,0	6,0	—	1,00	—	40,0	12,2	0,0
1,0	8,0	1,35	0,85	55,0	36,0	10,1	0,0
1,0	10,0	1,30	0,75	50,0	37,0	1,8	0,0
1,5	—	1,7	—	56,0	54,0	31,7	35,7
1,5	2,0	1,65	1,30	54,0	50,0	11,8	8,0
1,5	4,0	1,61	1,15	56,0	46,0	10,5	1,0
1,5	6,0	—	1,10	—	41,0	7,3	0,0
1,5	8,0	1,44	0,97	52,5	38,0	8,2	0,0
1,5	10,0	1,25	0,85	50,0	40,0	0,0	0,0

tant comme celles qui sont tannées avec chrôme-aldéhyde glutharique (tableau 3) sont supérieurs quant à la qualités aux fourrures tannées, avec aldéhyde glutharique simplement. La résistance à la traction et l'extension au déchirement des fourrures tannées par la combinaison sont généralement plus grandes que dans le cas de fourrures tannées avec aldéhyde glutharique. La résistance à la traction est directement proportionnelle à la quantité de chrôme qu'on utilise au tanage.

Les fourrures tannées par combinaison ont indices de contractions plus réduites et sont plus résistantes à la solution de transpiration artificielle. L'indice de contraction dans les deux tannages combinés baisse en même-temps que s'accroit la quantité d'aldéhyde glutharique et de chrôme utilisés au tannage (les tableaux 1 et 2) de sorte qu'au tannage avec 1,5% Cr_2O_3 et 10% solution d'aldéhyde glutharique de 25% l'indice de contraction est zéro. Les indices de contraction des fourrures tannées par la combinaison chrôme-aldéhyde glutharique sont dans toutes les épreuves quelque peu inférieurs à ceux des échantillons tannés par combinaison aldéhyde glutha-

rique-chrôme. Cette différence s'explique par ce que les fourrures tannées avec aldéhyde glutharique-chrôme contiennent une quantité moindre d'aldéhyde glutharique et de chrôme par rapport aux fourrures tannées par la combinaison chrôme-aldéhyde glutharique [12], [13].

La résistance à la transpiration artificielle des fourrures tannées par la combinaison aldéhyde glutharique-chrôme diminue à mesure qu'augmente leur concentration en substances tannantes. Si, par exemple pour tannage avec aldéhyde glutharique est nécessaire 10% solution d'aldéhyde glutharique de 25% pour que la fourrure d'ovines ne se contracte pas sous l'action de la solution de transpiration artificielle, pour les tannages combinés avec aldéhyde glutharique et chrôme (tableau 2 et 3) il en faut que 6—8% pour obtenir le même résultat. Par suite du tannage combiné chrôme-aldéhyde glutharique on obtient des fourrures plus résistantes à la transpiration artificielle que dans le cas du tannage combiné aldéhyde glutharique-chrôme quant on utilise des quantités équivalentes de chrôme et d'aldéhyde glutharique. Pour que les propriétés physico-mécanique des fourrures n'empirent, il résulte des données des tableaux 2 et 3, qu'il sulffit d'un tannage avec 2% solution d'aldéhyde glutharique de 25% dans un tannage combiné avec chrôme, pour réaliser une résistance satisfaisante aux fourrures finies à la transpiration artificielle. Dans ce but il est à recommander surtout le tannage combiné chrôme-aldéhyde glutharique.

La résistance au lavage des fourrures d'ovine appréciée par la contraction de la superficie des échantillons après lavages et séchage répétés, est influencé par la concentration en aldéhyde glutharique et en sel-basique de chrôme utilisés au tannage. Les fourrures qui ne sont tannées qu'avec aldéhyde se contractent aux lavages et séchages répétés. Même les échantillons de fourrure tannés avec 8—10% solution d'aldéhyde glutharique de 25%, se contractent de 10 — 18% aprés 5 — 6 lavages et séchages.

Les tannages combiné avec aldéhyde glutharique et chrôme abutissent à une meilleure résistance des fourrures aux lavages et séchages répétés. Des tableaux 4 et 5 qui attestent quelques'uns des résultats experimentaux,

Tableau 4

Résistance au lavage des peaux d'ovines tannées

No.	Aldéhyde glutharique solution de 25%	Cr_2O_3%	Contraction des fourrures après les lavages suivants, %					
			6	8	10	12	14	16
1	8,0	—	14	—	—	—	—	—
2	10,0	—	10	15	17	17	17	17
3	6,0	0,8	—	13	14	14	15	15
4	6,0	1,0	—	12	13	15	15	15
5	8,0	1,0	10	—	—	—	—	—
6	2,0	1,5	—	10	14	14	14	14
7	4,0	1,5	—	9	9	11	11	11
8	6,0	1,5	—	8	8	10	10	10
9	8,0	1,5	8	—	—	—	—	—

Tableau 5

Résistance au lavage des peaux d'ovines tannées

No.	Cr_2O_3 %	Aldéhide glutharique solution de 25%	Contraction des fourrures après les lavages suivants, %					
			6	8	10	12	14	16
1	0,6	10,0	8—10	—	—	—	—	—
2	0,8	4,0	—	16	17	18	18	18
3	0,8	8,0	—	12	12	13	13	13
4	0,8	10,0	6—10	10	11	12	12	12
5	1,0	8,0	6—10	—	—	—	—	—
6	1,0	10,0	6—10	—	—	—	—	—
7	1,5	4,0	—	7	9	13	13	13
8	1,5	8,0	4—6	7	9	10	10	10
9	1,5	10,0	0	—	—	—	—	—

résulte que pour obtenir des fourrures d'une bonne résistance au lavage sans influencer négativement sur les autres proprietés, il est nécesaire d'aplliquer un tannage combiné de chrôme-aldéhyde glutharique ou aldéhyde glutharique-chrôme avec 1,0 — 1,5% Cr_2O_3 et 2 — 4% solution d'aldéhyde glutharique de 25%.

4. Conclusions

1. Les tannages avec aldéhyde glutharique confère aux fourrures d'ovines une résistance particulière à l'action de la transpiration.

La résistance à la sueur des peaux croît proportionnellement avec la concentration de l'aldéhyde glutharique utilisée au tannage. Pour ne pas affecter les propriétés physico-mécaniques des fourrures finies il est nécessaire qu'au tannage on utilise des concentrations réduits d'aldéhyde glutharique (2—3% solution d'aldéhyde glutharique de 25%) dans le cas des méthodes de tannages combiné avec sels basiques de chrôme (1,0—1,5% Cr_2O_3).

Le tannage combiné chrôme-aldéhyde glutharique aboutit à des résultats meilleurs en ce qui concerne la résistance à la transpiration des fourrures d'ovines par rapport au tannage combiné aldéhyde glutharique-chrôme, mais les attributs physico-mécaniques des fourrures sont inférieurs à ceux des fourrures traîtés selon la deuxième méthode de tannage combiné.

2. Les tannages combinés avec chrôme et aldéhyde glutharique améliorent la résistance des fourrures d'ovines aux lavages et séchages répétés. Pour obtenir des fourrures de bonne qualité, les paramètres du tannage sont les même qui améliorent la résistance à la transpiration sans affecter les propriétés physico-mécaniques des fourrures.

3. Par des tannages combinés avec chrôme et aldéhyde glutharique dans les conditions énoncées dans le présent travail, on peut obtenir des fourrures d'ovines particulièrement souples, résistantes à la transpiration et aux lavages répétés, de couleur jaune claire.

Reçue le 10 décembre 1973

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de la Technologie des substances tannantes

BIBLIOGRAPHIE

1. Seligsberger L. J., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **36**, 669 (1971).
2. Seligsberger L., Sadlier C. J., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **52**, 2 (1957).
3. Fein M. L., Harris E. H., Naghsky J., Filachione E. M., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **54**, 488 (1959).
4. Fein M. L., Filachione E. M., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **52**, 17 (1957).
5. Filachione E. M., Das Leder, 141 (1960).
6. Filachione E. M., Fein M. L., Harris L., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **59**, 281 (1964).
7. Windus W., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **59**, 281 (1964).
8. Happich M. L., Palm W. E., Windus W., Naghsky J., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **60**, 223 (1965).
9. Fein M. L., Filachione L. M. Naghsky J., Harris E. M., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **58**, 378 (1963).
10. Alexa Gh., Chisăliță D., Bul. Inst. polit. Iași, XVI(XX), *1—4*, s. VII, 139 (1970).
11. Happich W. F., Windus W., J. Amer. Leather Chem. Assoc., **58**, 647 (1963).
12. Alexa Gh., Chiriță Gh., Bul. Inst. polit. Iași, III (VII), *1—2*, 77—79 (1957).
13. Alexa Gh., Chiriță Gh., Rev. Technique des Ind. du cuir, 278—282 (1962).

STUDIUL TĂBĂCIRII CU ALDEHIDĂ GLUTARICĂ, A BLĂNURILOR REZISTENTE LA SPĂLARE ȘI TRANSPIRAȚIE

(Rezumat)

Se studiază condițiile de tăbăcire a blănurilor de ovine pentru ca acestea să aibă o rezistență cît mai bună la transpirație și în același timp să nu se contracte în urma unor spălări repetate.

Tăbăcirea cu aldehidă glutarică conferă blănurilor de ovine astfel de proprietăți, care sînt intensificate odată cu creșterea concentrației în aldehidă glutarică. Se ajunge la concluzia că pentru a nu înrăutăți proprietățile fizico-mecanice ale blănurilor, este necesar ca la tăbăcire să se folosească concentrații mici de aldehidă glutarică și să se aplice tăbăciri combinate cu aldehidă glutarică și crom.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C. Z. 677.05

ELEMENTELE CARACTERISTICE ALE DEPLASĂRII STRATURILOR, CU SALT DUPĂ UN NUMĂR AL ACESTORA DEPENDENT DE TENSIUNEA ȘI FINEȚEA FIRULUI ÎN TIMPUL CANETĂRII

DE

D. LIUȚE

1. Introducere

În literatura de specialitate [1] sînt cunoscute legile de deplasare ale straturilor, atît pentru canete cu salt după fiecare strat dublu cît și pentru canete cu salt după un număr constant de straturi. Nu sînt cunoscute elementele caracteristice ale poziției straturilor în corpul canetei, pentru cazul cînd saltul se face după un număr de straturi ce depinde de tensiunea și finețea firului.

Mașinile care lucrează după acest principiu sînt foarte răspîndite, iar tipul caracteristic este mașina „Schweiter" (fig. 1). Deplasarea și saltul straturilor, în timpul depunerii lor pe canetă, sînt realizate prin mișcarea corespunzătoare a suportului conducătorului de fir *8* acționat ciclic de către cama K_1, pîrghia oscilantă *2*, clichetul *3*, roata de clichet *4* și lanțul *5*. Comanda amplitudinii de oscilare a clichetului *3* este dată de discul *6* care urmărește continuu grosimea stratului de fir depus pe caneta *7*.

La o construcție deosebită a clichetului *3*, pot exista trei faze de lucru a acestuia, care coincid cu tot atîtea faze de deplasare a straturilor, și anume :

a) rotirea roții de clichet, care corespunde înaintării straturilor ;

b) retragerea clichetului, cu sau fără revenirea roții de clichet, care corespunde cu retragerea straturilor sau saltul acestora, în raport de amplitudinea fazei anterioare ;

c) staționarea roții de clichet, care corespunde cu o fază de staționare a straturilor depuse în acest timp.

Cele trei faze se succed la fiecare ciclu de acționare a clichetului și sînt variabile ca mărime, deoarece se schimbă poziția discului pipăitor al canetei ; tot timpul însă suma fazelor este constantă și egală cu ciclul de acțiune a clichetului.

În timpul unui ciclu de lucru a clichetului, se depun mai multe straturi de către conducătorul de fir *1*. Ca urmare a existenței celor trei faze descrise anterior, aceste straturi vor avea poziții diferite în corpul canetei, adică vor fi așezate diferențiat. Aprecierea precisă a gradului de diferențiere realizat de aceste mașini se va putea face prin precizarea unor elemente caracteristice deplasării acestor straturi în timpul înfășurării.

Elementele caracteristice introduse de această lucrare sînt următoarele ciclul de salt, numărul ciclurilor de acționare dintr-un ciclu de salt, fazele ciclurilor de acționare și amplitudinile de diferențiere a straturilor.

1. Ciclul de salt și numărul ciclurilor de acționare dintr-un ciclu de salt

Ciclul de salt teoretic reprezintă numărul ciclurilor de înfășurare (puncte de întoarcere) depuse între două salturi succesive ale conducătorului de fir. Acest număr depinde de desimea axială a straturilor n_a (straturi/mm)

și de mărimea avansului δ_a al conducătorului de fir. Ciclul de salt va fi tocmai semiprodusul acestora, adică :

$$x_{cst} = \frac{n_a \, \delta_a}{2}.$$

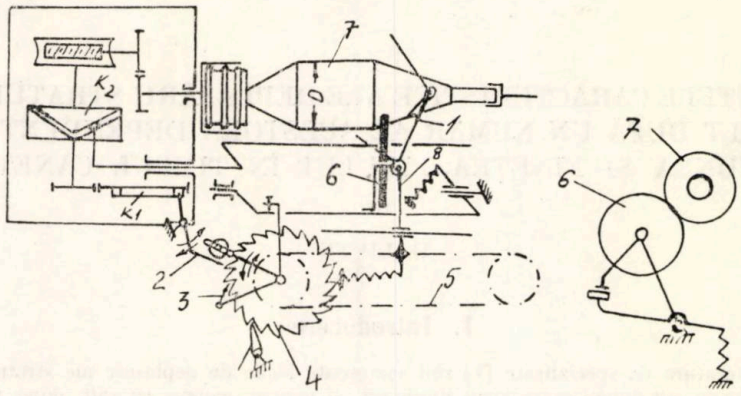


Fig. 1. — Schema principiului de avans al straturilor.

Desimea axială a straturilor se poate calcula în funcție de densitatea de înfășurare γ, cu relația [2]

$$n_a = \frac{1\,000\,\gamma \cos \alpha \sin \beta}{T_t \, n_s},$$

în care α și β reprezintă unghiurile de înclinare a spirelor și a generatoarei conului de înfășurare, T_t — finețea firului, iar n_s — desimea spirelor (spire/mm).

Ținînd cont de notațiile făcute, ciclul de salt teoretic va fi :

$$x_{cst} = \frac{500\gamma \cos \alpha \sin \beta}{T_t \, n_s}. \tag{1}$$

Din (1) reiese că saltul conducătorului de fir se va face după un număr de cicluri de înfășurare cu atît mai mare, cu cît densitatea de înfășurare și finețea firului este mai mare. Celelalte mărimi ce intră în relație sînt constante.

În cadrul unui ciclu de salt teoretic există mai multe cicluri de acționare a clichetului. Ciclul de acționare a clichetului (x_{ca}) reprezintă numărul ciclurilor de înfășurare realizate între două acționări ale clichetului de avans, și are valoare constantă pentru o anumită mașină. Numărul ciclurilor de acționare dintr-un ciclu de salt teoretic se va calcula prin relația :

$$n_{cat} = \frac{x_{cst}}{x_{ca}} = \frac{500\,\gamma \cos \alpha \sin \beta}{T_t \, n_s \, x_{ca}}. \tag{2}$$

Mărimea n_{cat} este de cele mai multe ori un număr zecimal, care poate fi scris sub forma $n_{cat} = n^*_{cat} + \overline{n}_{cat}$, unde n^*_{cat} este partea întreagă, iar $\overline{n}_{cat}$ — partea zecimală. Saltul se va produce numai după un număr întreg de cicluri de

acționare, adică după n^*_{cat} sau după $n^*_{cat} + 1$, în funcție de mărimea revenirii δ_r a suportului conducătorului de fir la sfîrșitul ciclului de salt anterior. De aceea se vor realiza, în general un plus Δx de cicluri de înfășurare, care fac ca în ciclul următor de salt, să fie necesar, un număr de cicluri de înfășurare x_{csn} mai mic ca x_{cst}. Saltul nu se va face după x_{csn} cicluri de înfășurare, deoarece momentul atingerii valorii x_{csn} nu coincide cu momentul atingerii unui număr întreg de cicluri de acționare (fig. 2). De aceea numărul real de puncte de întoarcere (ciclul real) x_{csr} după care se va face saltul, va fi valoarea imediat superioară lui x_{csn}, care va asigura un număr întreg de cicluri de acționare.

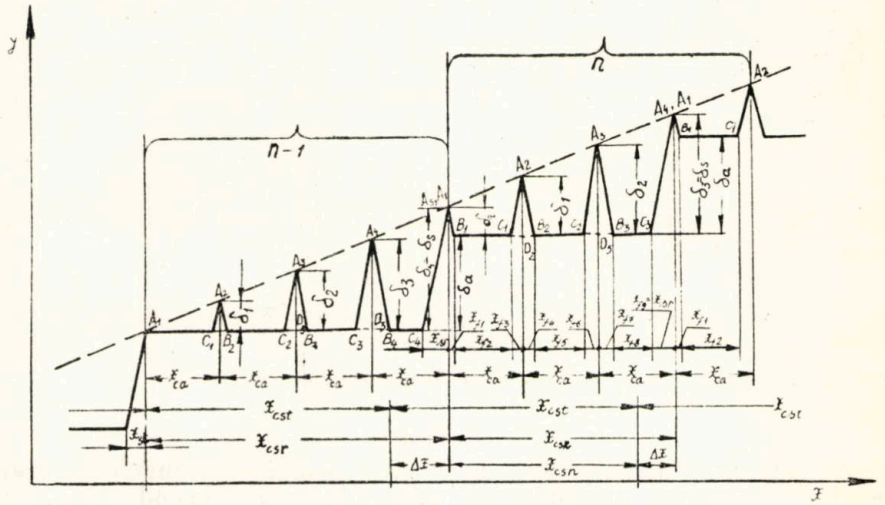


Fig. 2. — Elementele caracteristice deplasării straturilor.

Mărimile x_{csn} și x_{csr} sînt variabile în cadrul diferitelor cicluri de salt și depind de valoarea lui Δx din cadrul ciclului de salt anterior. Pentru determinarea valorilor x_{csn} și x_{csr} dintr-un ciclu de salt oarecare n, e necesar a determina valoarea lui x din ciclul anterior $n - 1$. Pentru aceasta se impune determinarea numărului necesar $(n_{n,\,n-1})$ și real $(n_{r,\,n-1})$ al ciclurilor de acționare din cadrul ciclului de salt $n - 1$. Valoarea lui $n_{n,\,n-1}$ se poate calcula dacă se cunoaște numărul total N_{n-1} al ciclurilor de acționare în cele $n - 1$ cicluri de salt. Expresia de calcul pentru N_{n-1} este:

$$N_{n-1} = \frac{x_{cst}}{x_{ca}} \left(\frac{x}{x_{cst}} - \bar{x} \right), \tag{3}$$

unde x este un punct de întoarcere oarecare ce se depune într-un ciclu de salt oarecare n, iar $\bar{x}$ — partea zecimală a raportului x/x_{cst}.

Se obține de obicei pentru N_{n-1} un număr zecimal care poate fi scris sub forma $N_{n-1} = N^*_{n-1} + \bar{N}_{n-1}$, unde N^*_{n-1} este partea întreagă a lui N_{n-1}, iar $\bar{N}_{n-1}$ cea zecimală. Valoarea $\bar{N}_{n-1}$ astfel găsită, va fi tocmai

MÜSZAKI EGYETEM 1846

partea zecimală a numărului necesar de cicluri de acționare din cadrul ciclului de salt $n-1$. Se cunoaște apoi valoarea lui $n_{cat} = n^*_{cat} + \bar{n}_{cat}$, ceea ce permite găsirea numărului ciclurilor de acționare necesari din cadrul ciclului de salt $n-1$, cu relația:

$$n_{n,\,n-1} = n^*_{cat} + \bar{N}_{n-1} \,. \tag{4}$$

Trebuie însă îndeplinită condiția $n_{n,\,n-1} \leqslant n_{cat}$. Dacă nu este îndeplinită această condiție, atunci numărul de cicluri de acționare în ciclul $n-1$ va fi:

$$n_{n,\,n-1} = n^*_{cat} + \bar{N}_{n-1} - 1. \tag{4'}$$

Numărul real $n_{r,\,n-1}$ al ciclurilor de acționare va fi totdeauna numărul întreg imediat superior valorii lui $n_{n,\,n-1}$.

În funcție de valorile $n_{r,\,n-1}$, $n_{n,\,n-1}$ și ale ciclului de acționare x_{ca}, se calculează numărul punctelor de întoarcere depuse suplimentar în ciclul de salt $n-1$, cu relația:

$$\Delta x_{n-1} = (n_{r,\,n-1} - n_{n,\,n-1})\, x_{ca} \,. \tag{5}$$

Considerînd și ultima relație, se poate calcula valoarea x_{csn}, dintr-un ciclu oarecare n de salt, cu:

$$x_{csn} = x_{cst} - \Delta x_{n-1} = \frac{500\gamma \cos\alpha \sin\beta}{T_i\, n_s} - (n_{r,\,n-1} - n_{n,\,n-1})\, x_{ca} \,. \tag{6}$$

Evident, valoarea reală x_{csr} se va calcula cu relația:

$$x_{csr} = n_{nr}\, x_{ca} \,, \tag{7}$$

unde n_{nr} reprezintă numărul real al ciclurilor de acționare din cadrul ciclului n de salt și va fi cel mai mic întreg care asigură îndeplinirea condiției $x_{csr} \geqslant x_{csn}$.

3. Fazele ciclurilor de acționare

Fiecare ciclu de acționare x_{ca} se compune din suma ciclurilor de înfășurare din cele trei faze de lucru ale clichetului, iar ciclul de salt poate fi considerat ca suma ciclurilor de înfășurare din totalitatea fazelor de lucru din cadrul ciclului de salt, adică:

$$x_{ca} = \sum_{i=1}^{i=3} x_{fi} \,, \qquad \text{iar} \qquad x_{csr} = \sum_{i=1}^{i=3n_{rn}} x_{fi} \,,$$

unde x_{fi} (x_{f1}, x_{f2}, x_{f3}) (fig. 2) reprezintă numărul ciclurilor de înfășurare depuse în timpul fazelor de lucru a clichetului. Valorile x_{fi} sînt variabile ca mărime în funcție de numărul de ordine al ciclului de acționare din cadrul ciclului de salt.

Pentru a preciza natura fazei din cadrul ciclului, se vor nota prin x_{fl}, x_{fr}, x_{fs}, valorile lui x_{fi} corepunzător înaintării, retragerii și staționării din diferite cicluri de acționare. Determinarea mărimilor x_{fl}, x_{fr}, x_{fs} se face

în ipoteza deplasării liniare a straturilor în fazele amintite. Pentru calcul este însă necesar a determina mai întîi numărul x_{st} de puncte de întoarcere depuse în timpul saltului, adică în timp ce roata de clichet este rotită cu un dinte. În realitate, numărul punctelor de întoarcere x_{sr} depuse în timpul saltului este mai mare sau egal cu x_{st}, deoarece totdeauna $n_{r,n-1} \geqslant n_{n,n-1}$. Întrucît $x_{sr} \geqslant x_{st}$, roata de clichet e rotită cu mai mult de un dinte, dar mai puțin de doi, iar la retragerea clichetului activ, roata de clichet se rotește invers cu o anumită cantitate. Numărul de dinți cu care revine roata de clichet se calculează prin raportul $\Delta x_{n-1} / x_{cst}$. În timpul acestei reveniri, care este și prima fază din cadrul ciclului de salt, se depun x_{fi} puncte de întoarcere (fig. 2), care se calculează cu relația :

$$x_{f1} = \frac{\Delta x_{n-1}}{x_{cst}} x_{st} . \tag{8}$$

Pentru determinarea celorlalte valori x_{fi}, se ține seama că în cazul $x_{f1} = 0$ (cilul $n - 1$ din fig. 2) se formează o serie de triunghiuri asemenea, de unde se deduce că valoarea salturilor δ (δ_1, δ_2, δ_3,...) este un multiplu a lui δ_1, adică $\delta = k\delta_1$, unde $\delta_1 = \delta_a / n_{cat}$. Același lucru este valabil și pentru x_{fi} corespunzător diferitelor faze de înaintare (x_{fi}) și retragere (x_{fr}) a straturilor. Astfel $x_{fi} = kx_{f1i}$ și $x_{fr} = (k - 1)\, x_{f1i}$, unde $x_{f1i} = x_{st} / n_{cat}$, iar k ia diferite valori întregi ($k = 1, 2, 3, \ldots, n_{cat}$) și reprezintă numărul de ordine al ciclului de acționare din cadrul ciclului de salt. Numărul ciclurilor de înfășurare (x_{fs}) depuse în timpul diferitelor faze de staționare a structurilor, se va calcula în funcție de ciclul de acționare x_{ca} și de valorile x_{fi} și x_{fr}, cu relația :

$$x_{fs} = x_{ca} - \frac{x_{st}}{n_{cat}} (k - 1) - \frac{x_{st}}{n_{cat}} k = x_{ca} - \frac{x_{st}}{n_{cat}} (2k - 1).$$

Relațiile de calcul pentru mărimile x_f arătate mai sus sînt valabile numai pentru cicluri de salt fără straturi suplimentare depuse în ciclul anterior ($x_{n-1} = 0$ și $x_{f1} = 0$). În realitate, majoritatea ciclurilor încep cu o mică retragere a suportului ($\delta_r > 0$), căreia îi corespunde un anumit număr de puncte de întoarcere depus x_{f1}. Aceasta se adună la toate valorile x_f calculate anterior, rezultînd relațiile generale de calcul sub forma :

$$x_{fi} = \frac{x_{st}}{n_{cat}} k + \frac{\Delta x_{n-1}}{x_{cst}} x_{st} , \qquad x_{fr} = \frac{x_{st}}{n_{cat}} (k - 1) + \frac{\Delta x_{n-1}}{x_{cst}} x_{st} ,$$

$$x_{fs} = x_{ca} - \frac{x_{st}}{n_{cat}} (2k - 1) - \frac{\Delta x_{n-1}}{x_{cst}} x_{st} . \tag{9}$$

În afară de x_{f1}, care se va calcula cu relația (8), toate celelalte valori x_{fi} (x_{f1}, x_{f2}, x_{f3}, ...) se vor calcula cu una din relațiile sistemului (9) în funcție de natura fazei de lucru.

4. Amplitudinile de diferențiere a straturilor

Aceste amplitudini sînt notate prin δ (δ_1, δ_2, δ_3, . . .) (fig. 2) și reprezintă amplitudinea mișcării de înaintare și retragere a suportului conducătorului de fir la fiecare ciclu de acționare a clichetului.

Relația de calcul a lui δ pentru diferite cicluri de acționare din cadrul ciclului de salt se va afla din asemănarea triunghiurilor corespunzătoare (C A D) din două cicluri de salt, cu și fără straturi suplimentare depuse în ciclul anterior (ciclul n și $n-1$ din fig. 2). Scriind raportul necesar și făcînd calculele, rezultă :

$$\delta = \frac{\delta_a}{n_{cat}} k + \delta_a \frac{\Delta x_{n-1}}{x_{cst}}.$$

Valorile lui δ se obțin dînd lui k diferite valori întrgi egale cu 1, 2, 3 . . . Evident, în cazul particular cînd $\Delta x_{n-1}=0$ se obțin cicluri de salt fără straturi suplimentare anterioare, iar $\delta = \delta_a k/n_{cat}$.

Elementele caracteristice deplasării straturilor, prezentate mai sus, pot fi folosite la proiectarea rațională a mecanismelor de avans a straturilor pe mașini de canetat. Relațiile pot fi folosite și pentru aprecierea exactă a diferențierii straturilor pe mașini ce nu folosesc dispozitive speciale de diferențiere.

Primită la 14 aprilie 1974

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de țesătorie

BIBLIOGRAFIE

1. Liuțe D., *Legile deplasării straturilor în timpul înfășurării pe canete.* Industria textilă, *7* (1972).
2. Liuțe D., *Calculul și analiza unor elemente ale structurii de înfășurare pe canete.* Industria textilă, *4* (1971).

CHARAKTERISTISCHE ELEMENTE DER SCHICHTENVERSCHIEBUNG BEI KOPSSPULMASCHINEN (MIT SPRUNG NACH EINER ANZAHL VON SCHICHTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SPANNUNG UND FEINHEIT DES GARNS)

(Zusammenfassung)

Es werden festgelegt und berechnet die Grundelemente der Schichtenverschiebung auf Schusskopsen, die auf Kopsspulmaschinen erzeugt werden, im Falle des Sprunges des Fadenführers nach einer Anzahl von Schichten, in Abhängigkeit von Spannung des Fadens. Grundelemente für die Berechnungsformeln sind: Sprungzyklus, Antriebzyklus, Phasen des Antriebzyklus und Amplituden der Differenzierung der Schichten.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secția VII
TEXTILE PIELĂRIE

C.Z. 677.21

STUDIUL TRATAMENTELOR DE DEZINCRUSTARE A BUMBACULUI CU AJUTORUL RAZELOR X

DE

ELENA ILIESCU, RITA ZEIDMAN și MIȘILIM GRINDEA

Studiul determinării pe cale roentgenografică a gradului de cristalinitate și a structurii fine a polimerilor înalți, este în atenția cercetătorilor din lumea întreagă [1], [2].

Existența structurii tridimensionale în celuloză, a fost explicată de către I. M a n, la Simpozionul de chimie a lemnului de la Montreal 1962 [3], prin diagramele de difracție cu raze X și cele de difracție electronică, acestea constituind metode moderne de determinare a porțiunii orientate din celuloză.

O serie de determinări făcute de C e n t o l a și colaboratorii săi [4], [5], scot în evidență cu ajutorul razelor X trecerea de la celuloza I la celuloza II și cauzele care le provoacă. Prin studiile lor, J a y m e și colaboratorii [1] aduc unele contribuții la determinarea empirică pe cale roentgenografică a gradului de cristalinitate al materialelor celulozice.

Pentru o apreciere mai completă a modificărilor survenite în structura supramoleculară a fibrelor de bumbac, în urma proceselor de dezincrustare, am întreprins studiul în raze X, ca măsură a gradului de cristalinitate și respectiv a orientării [6], [7].

S-au supus analizei în raze X fibrele de bumbac—sort iranian Gabo—crud și tratat în diferite variante de dezincrustare parțială sau totală. S-a folosit metoda de lucru după P. H. H e r m a n s și O. K r a t k y [8], respectiv planimetrarea curbelor obținute la microfotometru, luîndu-se în considerare înălțimea curbei de înnegrire.

Valorile obținute după H e r m a n s și K r a t k y au fost verificate și după o metodă aplicată de firma Chattillon—Italia, la care se ia în considerație, pentru calculele respective, semilărgirea curbelor de înnegrire microfotometrate.

La cele două metode menționate s-au efectuat microfotometrări circulare, radiale și ecuatoriale pentru verificarea valorilor obținute.

Debye-gramele au fost realizate la Universitatea „Al. I. Cuza" Iași, pe : a) instalația de cercetări în raze X tip TUR ; b) camera de expunere în raze M—60X tip Debye Schererer; c) microfotometrul Zeiss cu masă rotativă.

Ca materiale fotografice s-au utilizat pelicule Durofilm și revelator Agfa—30.

În timpul expunerii la raze X, radiația utilizată a fost dată de un anticatod de cupru monocromatizat, cu filtru de nichel, care datorită sarcinii mari emite K_α cea mai intensă cu $\lambda = 1{,}54$ Å.

S-a lucrat cu o intensitate a fascicolului de 35 W și 10 mA. În timpul expunerii la raze X și developării filmului s-a menținut temperatura de lucru la 20°C.

Debye-gramele obținute în urma diferitelor tratamente de dezincrustare parțială sau totală sînt redate în fig. 1 ... 7.

Pentru fibrele analizate este caracteristic faptul că pentru oricare fibră celulozică [10] interferențele la radiații X nu sînt foarte clare și nu se produc ordonări prea înalte ; ele se situiază mai curînd într-un domeniu unghiular mic.

Cu ajutorul interferențelor roentgenogramelor se poate executa și o determinare a cristalinității. Această determinare se bazează pe presupunerea simplă că părțile cristaline provoacă interferențe mai clare, iar părțile neordonate sînt cauza difracțiunei difuze, care este asemănătoare cu interferențele unui fluid.

Din calculele curbelor de înnegrire, fotometrate și planimetrate, s-au obținut rezultatele din tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Denumirea probei	Indice de cristalinitate
1	bumbac netratat	0,78
2	bumbac dedurizat	0,476
3	bumbac depectizat	0,27
4	bumbac dedurizat-decerat	0,55
5	bumbac dedurizat-depectizat	0,18
6	bumbac decerat-depectizat	0,24
7	bumbac dedurizat-decerat-depectizat	0,11

Indicele de cristalinitate prezintă valori superioare pentru fibrele de bumbac netratat, comparativ cu acel al fibrelor tratate în vederea înlăturării incrustelor naturale.

În cazul probei martor, halourile (liniile caracteristice) de pe peliculă sînt bine delimitate, în timp ce în celelalte cazuri aceste linii caracteristice sînt slab difuze. Menționăm că, după G u i n i e r, aspectul difuz al halourilor ar indica cristalinitate mai mică.

Se cunoaște că interferențele radiațiilor X trebuie să fie considerate ca interferențe de familii de plane ale unei rețele. Reflecțiile cele mai intense sînt produse de acele plane ale unei rețele, care sînt încărcate cel mai dens cu atomi. Distanța dintre planele unei rețele d și A și unghiul de reflecție v (unghiul radiației X cu planul unei rețele) sînt corelate de ecuația lui B r a g g

$$n\lambda = 2d \sin v, \tag{1}$$

unde : λ — lungimea de undă a radiației X (în Å), n — numărul de ordine al interferenței.

Prin planimetrare se poate determina unghiul de difracție 2θ, cu ajutorul ecuației $r/A = \text{tg } 2\theta$.

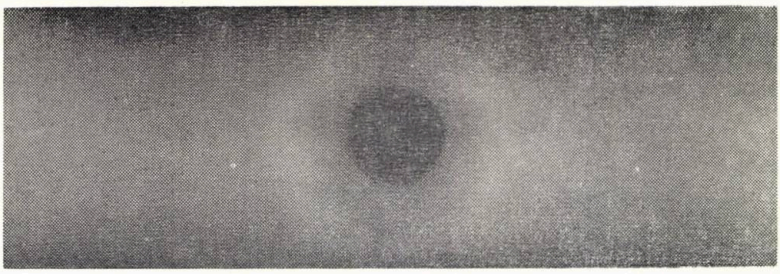


Fig. 1. — Roentgenograma fibrelor de bumbac crud.

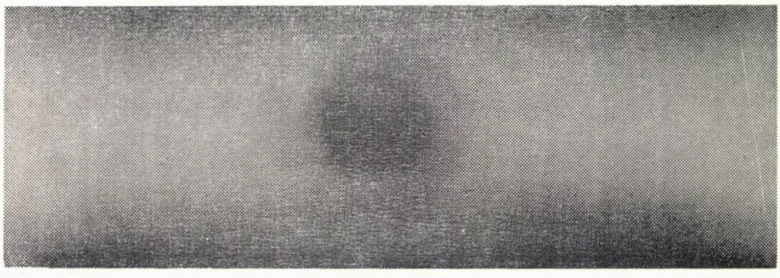


Fig. 2. — Roentgenograma fibrelor de bumbac dedurizat-decerat.

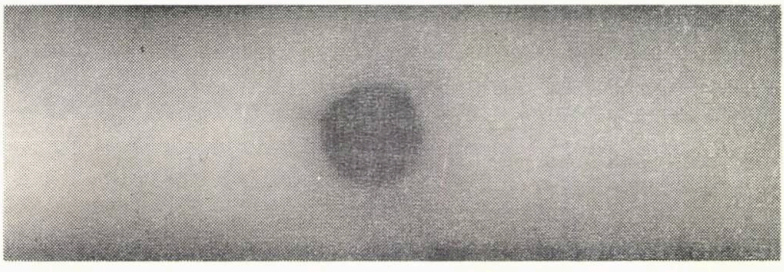


Fig. 3. — Roentgenograma fibrelor de bumbac dedurizat.

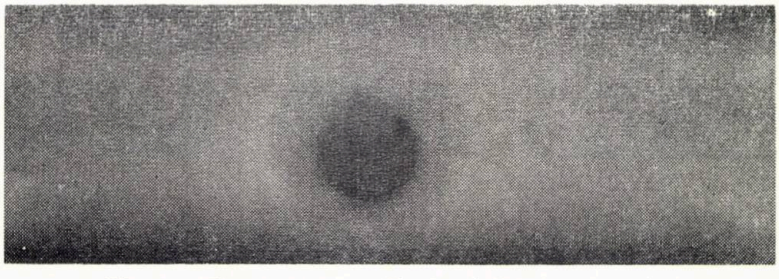


Fig. 4. — Roentgenograma fibrelor de bumbac depectizat.

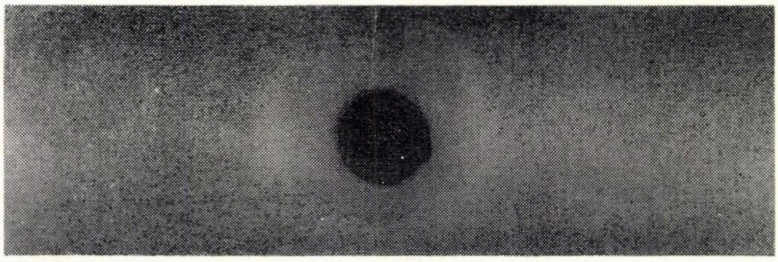


Fig. 5. — Roentgenograma fibrelor de bumbac decerat-depectizat.

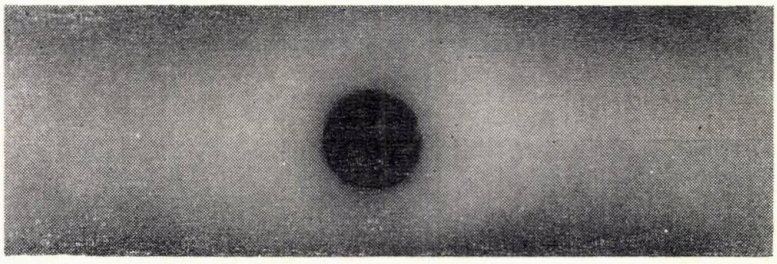


Fig. 6. — Roentgenograma fibrelor de bumbac dedurizat-depectizat.

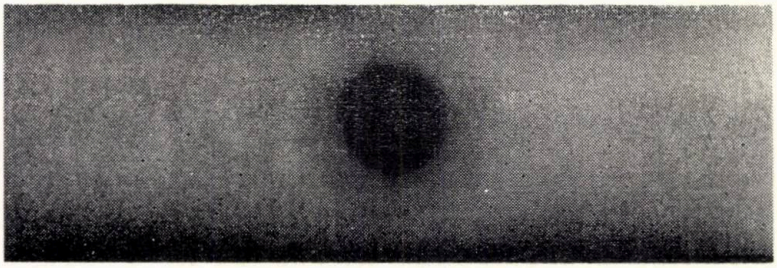


Fig. 7. — Roentgenograma fibrelor de bumbac dedurizat-decerat-depectizat.

Din funcția tangentă a unghiului dublu de reflecție se obține unghiul θ și se calculează apoi funcția sinus, pentru a obține din ecuația lui B r a g g distanța dintre planele unei rețele.

Fibrele analizate prezintă diferențe în ceea ce privește lățimea liniilor de interferență.

Tabelul 2

$2d$	v	sin θ	dhk_1	Observații
	Bumbac netratat			
19,6	9°50′	0,1708	4,51	
21,2	10°35′	0,1836	4,2	
23,7	11°50′	0,2051	3,71	
29,2	14°35′	0,2518	3,06	
31	15°30′	0,2672	2,89	
34,2	17°5′	0,2938	2,625	
36	18°	0,3090	2,50	
39	19°30′	0,3338	2,315	caracter puternic cristalin
41	20°30′	0,3502	2,200	
43	21°30′	0,3665	2,105	
47,4	23°40′	0,4014	1,820	
48,4	24°10′	0,4094	1,885	
57,1	28°35′	0,4784	1,610	
60,5	30°15′	0,5038	1,531	
72,6	36°20′	0,5925	1,300	
94,5	47°15′	0,7543	1,025	
	Bumbac dedurizat-decerat			
22,5	11°15′	0,1951	3,950	un halou amorf și două cristaline
35,7	16°50′	0,2096	2,765	
	Bumbac dedurizat			
22,6	11°20′	0,1965	3,925	un caracter încă cristalin
34,1	17°5′	0,2937	2,625	
	Bumbac depectizat			
21,43	10°45′	0,1865	4,14	un inel de amorf urme de textură

Analiza diagramelor ridicate prin microfotometre (tabelul 2), reflectă o scădere a domeniilor orientate ale celulozei în urma dezincrustării. Astfel, pe lîngă o creștere a distanțelor între planele reticulare, se constată chiar dispariția unora dintre ele. La probele *1 — 4* se obțin interferențe clare, extinse în direcția cercului F e l y e. În acest caz, datorită structurii de creștere, axul fibrei formează o spirală în raport cu direcția fibrei. Se observă că cele două reflexe de ecuator A_1 și A_2 sînt separate clar unul de celălalt.

Odată cu aplicarea tratamentelor de îndepărtare a incrustelor, fibrele prezintă linii de interferență lărgite, astfel încît dubletul de linii A_1 A_2 al fibrelor celulozice naturale nu mai apare separat.

În tabelul 2 sînt reunite valorile distanțelor dintre planele de rețea ale reflexelor, pe baza cărora se face o comparație între distanțele rezultate din calculul pentru fibrele care datorită caracterului cristalin mai ridicat, au permis obținerea unor roentgenograme clare.

Instalația pentru goniometrie care permite înregistrarea interferențelor, asigură o metodă simplă de lucru și caracterizează diferit, fibre tratate diferit, prin lățimea liniilor lor. Lărgirea liniilor poate fi provocată de dimensiunile mai mici ale cristaliților, sau prin perturbații ale rețelei.

Atunci cînd, în structura celulozei sînt incluse sau excluse elemente străine, se provoacă perturbații ale rețelei.

Corelarea acestor rezultate cu ceilalți indici ai fibrelor care caracterizează gradul de cristalinitate, respectiv accesibilitate (indici fizico-mecanici, repriză, analiză termică diferențială), [11], confirmă faptul că prin înlăturarea incrustelor are loc o creștere a proporției de zone amorfe, datorită probabil desfacerii complexului dintre impurități și celuloză.

Primită la 3 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Mann I., *Proceedings of the Wood Chemistry Symposium Held at Montreal, Canada, 9—11 aug., 1961.* Butterworthes, London, 1962, p. 91.
2. Centola G., Pancirolli F., Borruso D., L'Industria della Carta, *8—9*, 95 (1958).
3. Centola G, Borruso D., L'Industria della Carta, *8—9*, 95 (1955).
4. Jayme G., Knolle H., Das Papier, *18*, 249 (1964).
5. Ruscher Ch., Faserforschung und Textiltechnick, **15**, 513 (1964).
6. Ziabiciki A., Ind. chimică (Caiet selectiv), *1* (1958).
7. Murphi A. L., Corrad C. M., Harbink P., Text. Res. J., **33**, *8*, 789 (1963).
8. Hermans P. H., Kratki O., Informație ICPSH.
9. Guinier A., *Théorie et technique.* Dunod, Paris, 1945, p. 137.
10. Calistru E., *Tehnologia fibrelor sintetice.* EDP, Buc., 1966.
11. Iliescu E., Grindea M., Industria Textilă, *10*, 587 (1972).

L'ÉTUDE DES TRAITEMENTS DE DÉSINCROUSTAGE DU COTTON EN RAYONS X

(Résumé)

On présent l'étude en rayons X d'une sorte de cotton iranien soumis aux différents traitements de désincroustage: par décirrage, „adoucissement", dépectisage, décirrage-dépectisage, „adoucissement"-dépectisage, décirrage-dépectisage -„adoucissement".

On met en évidence le fait que, par l'élimination des incrustes, on peut constater un acroissement de la proportion des zones amorfes, dû probablement au complexe existant entre les impurités et la cellulose.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAŞI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secţia VII
TEXTILE PIELĂRIE

D.K. 677.84

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE STRUCTUR DER IM ELEKTRISCHEN FELD HOHER FREQUENZ GEFÄRBTEN POLYPROPYLENFASERN

VON

FLORIN VĂLU, OTILIA MÂLCOMETE und AURELIA GRIGORIU

1. Vorwort

Auf dem Gebiete der synthetischen Faser gibt es bereits drei Arten von Polymeren (für PA-, PES-, PAN-Fasern), die eine bedeutende Rolle spielen, zu denen eine vierte, in voller Entwicklung begriffene Art hinzukommt, nämlich der Olefinen, insbesondere das isotaktische Polypropylen. Für alle synthetischen Faserarten gilt jedoch dieselbe Notwendigkeit einer Verbesserung der Hydrophylie, des Anfärbevermögens, der Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, der Herabsetzung elektrostatischer Aufladung und der Entzündbarkeit [1].

Durch ihre physikalischen und chemishen Eigenschaften ergänzen die polypropylenischen Fasern die Reihe der synthetischen Faserarten, was deren Struktur, neue Anwendungsgebiete, sowie deren Einfluss auf die Vergrösserung der Textilwarenauswahl anbelangt [2], [3].

Das Polypropylen kann im Spinn- und Streckvorgang mit verschiedenen Kristalinitätstufen erzeugt werden, je nach seiner Bestimmungs in dem es verschiedene Eigenschaften aufweist [4]... [6].

Die isotaktischen Polypropylenfasern zeichen sich dadurch aus, dass sie in ihrem molekülären Aufbau keine reaktive Gruppen besitzen, die imstande wären, Farbstoff zu fixieren, und gleichzeitig durch eine feste übermoleküläre Struktur, als Folge ihrer symetrischen Kette und der zahlreichen Van der Waals Kräfte, die sich zwischen den Ketten auf deren ganzen Länge (die gewöhnlich recht gross ist) einstellen.

Diesem Aufbau ist es zuzuschreiben, dass die Polypropylenfasern bedeutende Unzulänglichkeiten im Färbeprozess aufweisen.

Das Färben der Polypropylenfasern wird heute durch folgende Methoden dürchgefürt : Massefärbung ; Färben der nichtmodifizierten Fasern mit Hilfe von ausgewählten Farbstoffen ; Färben von modifizierten Fasern (durch Einführung von reaktiven Gruppen durch verschiedene chemische Reaktionen oder durch Propfung).

Zur Verbesserung der Anfärbbarkeit sind eine Reihe von Umänderungen der Polypropylenfasern bekannt [5], [7] ... [11]. Durch diese Verfahren wird eine Herabsetzung der Molekülpackung und gleichzeitig das Einführen von Funktionen höherer Polarität erreicht, was zu besserer Anfärbbarkeit und auch zu einer gewissen Hydrophylie führt.

Der Färbemechanismus der synthetischen Fasern mit Dispersionsfarbstoffen besteht im Aufziehen des Farbstoffes aus der wässeringen Dispersion auf die Faser durch die gesättigte Lösung des Farbstoffes. Aus dieser gestättigten Lösung kommt es zum Auflösen des Farbstoffes in der Fasermasse. Da das Gleichgewicht der wässerigen Dispersion zerstört wird löst sich darauf eine neue Farbstoffmenge in der Faser auf und der Vorgang geht so weiter [12].

Eine wichtige Rolle in der Schaffung der Verbindungen zwischen Farbstoff und Faser wird im Falle der Polypropylenfasern dem Metallgehalt beigemessen [13], [7], [8], jedoch im Falle der modifizierten Faser, den Van der Waals Kräften [14], [15].

Vom tinktoriellen Standpunkt angesehen, kennzeichen sich die nicht veränderten Polypropylenfasern einersets durch Fehlen von polaren Gruppen die Rolle von Färbezentren erfüllen, anderseite jedoch durch eine geringe Farbstoffpermeabilität.

Im Falle der nichtmodifizierten Polypropylenfasern hat man mit keiner der folgenden Farbstoffklassen: Dispersions - (mit oder ohne Bescleuniger, oder durch Thermosolverfahren angewandt), Säure -, Metallkomplex -, aus gewählte basische -, unlöslich Azofarbstoffe, zufriedenstellende Ergebnisse erhalten, was die Intensität, Farbtönung und Echtheit anbelangt.

Vorliegende Arbeit soll studieren und einen Vergleich der nichtmodifizierten Polypropylenfasern anstellen zwischen dem Aufbau der gefärbten und undgefärbten Polypropylenfasern unter Einfluss des elektrischen Hochfrequenz - Feldes.

Die Färbungen wurden mit Dispersions- und Kationischen Farbstoffen (mit azoischem linearem und antrachinonischem Aufbau) durchgefürt [16], sowohl in elektrischem Hochfrequenzfeld, als auch ohne dieses, mit kürzeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen als gebräulich, und ohne Hilfsmittelzusatz.

Das elektrische Feld hoher Frequenz [17], das von den Kondensatorenplatten eines elektrischen Hochfrequenzgenerators erzeugt wird, verbessert den den Massentransport, bzw. die Diffusion des Farbstoffes in der Faser, auf Grund der Strukturveränderung der Grenzfläche Textilfaser-Farbstofflösung. Dank der senkrechten Einwirkung und der Wechselfolge bei Hochfrequenz, wird der Dispersionsgrad des Farbstoffes und dessen gleichmässinge Verteilung erhölt und gleichzeitig die Luft aus Färbeflotte und Textilgut entfernt. Als Ergebnis der gleichzeitigen Einwirkung dieser Teilvorgänge, sowie der Auflockerung des Textilgutes unter Einwirkung des elektrischen Hochfrequenzfeldes wird der Färbevorgang gesteigert [18], [19].

2. Experimenteller Teil

In dieser Forschungarbeit wurden zwei Aspekte verfolgt, uzw:

a) Strukturveränderungen auf Molekül- und Supramolekülebene sowohl in Hochfrequenzfeld gefärbter Fasern als auch ungefärbter Fasern unter Einfluss dem elektrischen Hochfrequenzfeldes, im Vergleich mit der Kontrollprobe (unmodifiziertes Polypropylen).

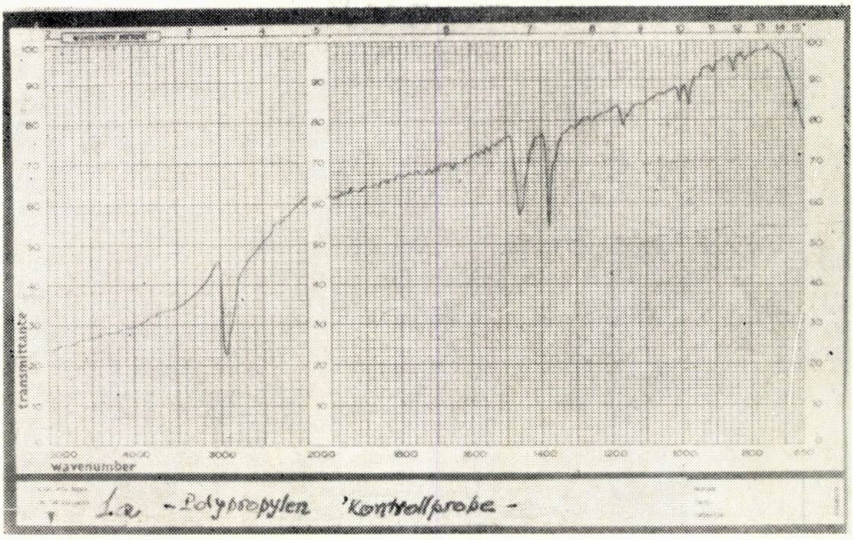
b) Die Steigerung des Färbevorganges der nichtmodifizierten Polypropylenfasern.

1. *Der Färbevorgang* wurde sowohl in Gegenwart des elektrischen Hochfrequenzfeldes, als auch in dessen Abwesenheit durchgeführt, um dessen Einfluss auf die Färbeintesität bei kationischen- und Dispersionsfarbstoffen vergleichend zu verfolgen.

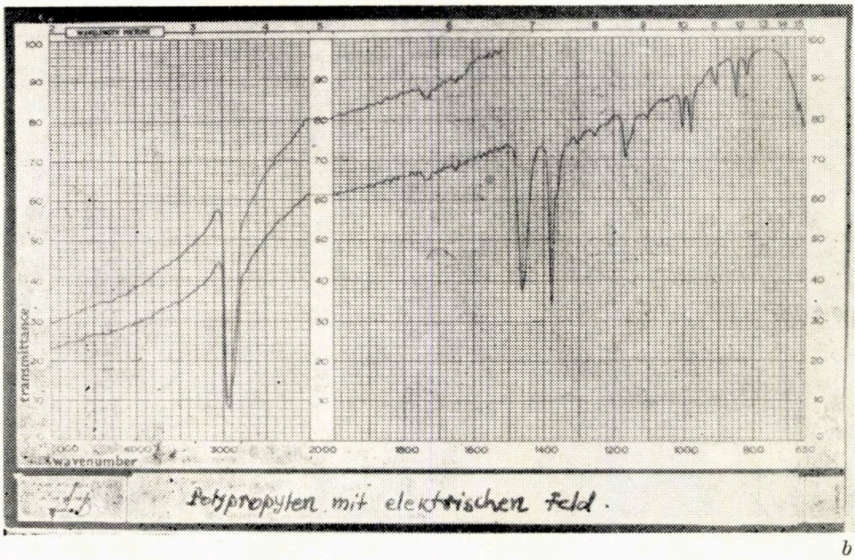
Die nichtmodifizierten Polypropylenfasern Arten C mit Feinheit 14,6 dtex, mit 96—97% isotaktischen Brüchen, wurden vorerst entfettet und unter folgenden Bedingungen gefärbt: Temperatur — 70°C, Hydromodull—1: 100, Färbedauer — 30 Minuten, ohne Hilfsmittelzusatz; bei den Färbungen im elektrischen Hochfrequenzfeld wurde mit folgenden Parametern gearbeitet: Frequenz — 17 Mhz, Stromstärke — 350 mA, Kondensatorplattenenfernung des elektrischen Hochfrequenzgenerators — 70 mm.

Aus Tabelle 1, geht eine steigerung der auf die Faser fixierten Farbstoffmenge unter Einfluss des elektrischen Hochfrequenzfeldes hervor.

Von den beiden vergleichsweise benützen Farbsotffklassen, wurden im Falle der kationischen, und insbesondere der Azofarbstoffe mit linearer Struktur

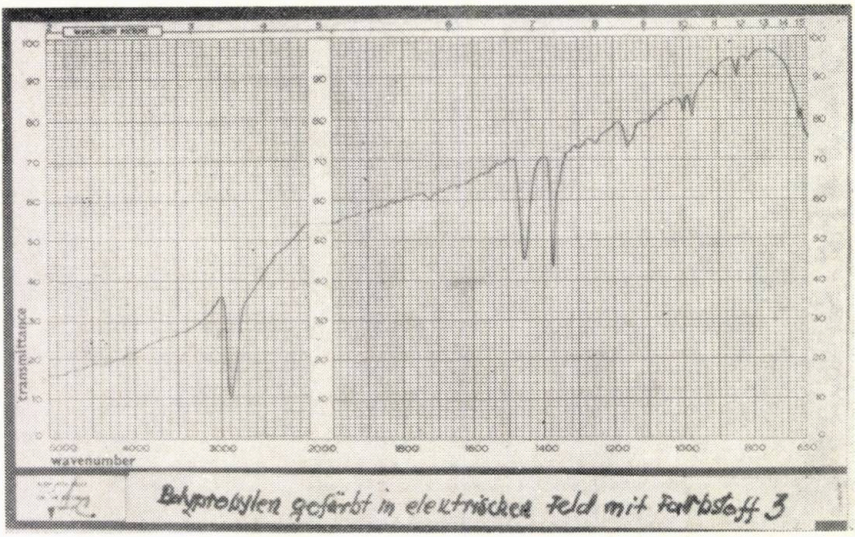

transmittance
wavenumber
Lr - Polypropylen 'Kontrollprobe -

a

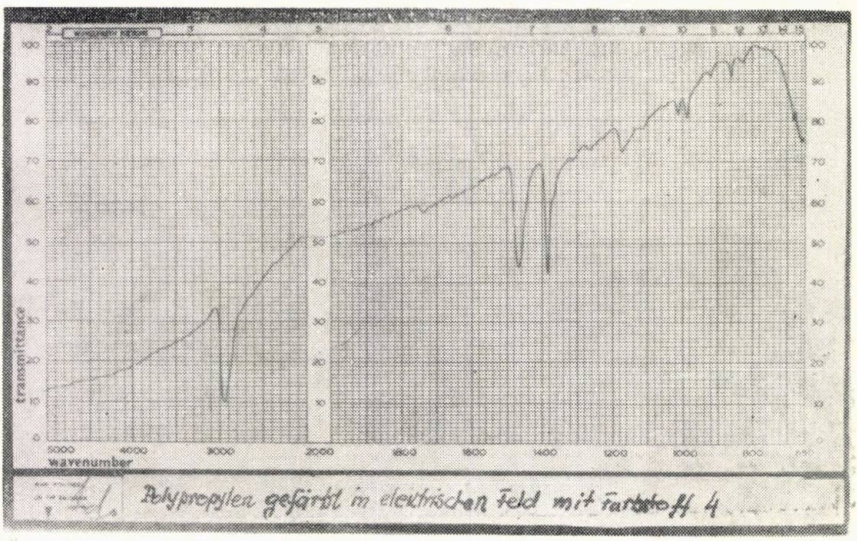

transmittance
wavenumber
Polypropylen mit elektrischen Feld.

b

Abb. 1


transmittance
wavenumber
Polypropylen gefärbt in elektrischen Feld mit Farbstoff 3

c


transmittance
wavenumber
Polypropylen gefärbt in elektrischen Feld mit Farbstoff 4

d

Abb. 1

(Farbstoff *5*), grössere Farbstoffmenge an die Faser gebunden, darauf folgt mengenmässig der Antrachinonfarbstoff (Farbstoff *6*). Aus der Klasse der Dispersionsfarbstoffe haben ebenfalls die Azofarbstoffe mit linearer

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Farbstoff und chemischer Aufbau	Auf der Faser fixierte Farbstoffmenge g/g Faser 10^{-4}	
		ohne Feld	mit Feld
1	Dispersionsblau *3* (Antrachinonfarbstoff)	21,25	25,85
2	Dispersionsgelb *3* (Azofarbstoff)	22,13	27,11
3	Dispersionsorange *1* (Azofarbstoff)	22,25	27,62
4	Dispersionsgelb *7* (Azofarbstoff)	23,22	29,00
5	Basisch rot *18* (Azofarbstoff)	30,00	52,25
6	Basisch blau *45* (Antrachinonfarbstoff)	41,00	47,50

Struktur die grössten Mengen an die Faser gebunden (Farbstoffe *2, 3, 4*) und darauf folgen die Antrachinonfarbstoffe (*1*). Dieses Ergebnis lässt sich die grössere Zugänglichkeit der kleineren Farbstoffmoleküle in die Faserstruktur erklären.

2. *Die Strukturveränderungen* der Polypropylenfasern unter Einfluss des elektrischen Hochfrequenzfeldes wurden folgendermassen verfolgt:

α) auf Molekülhöhe, durch Beobachtung der Äbsorbtionsspektren in infrarot (die Fasern wurden in KBr eingeführt, und die Spektren mit eines Spektrofotometers UNICAM SP-200, zwischen 650 — 5 000 cm^{-1}, registriert. Aus der Spektrenform kann man keine „Peaks" erkennen, die für die Änderungen auf Molekülhöhe kennzeichend sind: daraus geht hervor, dass das elektrische Hochfrequenzfeld (bei den gewählten Arbeitsbedingungen) keine erkennbare, Veränderungen hervorruft (Abb. 1).

Die Molekülären Strukturveränderungen wurden auch durch Bestimmung der Molekülmasse analysiert (die Molekülmasse wurde viskosimetrisch durch Auflösen in Dekalin bestimmt). Die Ergebnisse zeigen eine Minderung der Molekülmasse im Falle der im elektrischen Hochfrequenzfeld behandelten, nicht gefärbten Fasern an, jedoch bei den im elektrischen Hochfrequenzfeld gefärbten Fasern wird ein leichtes Anwachsen der Molekülmasse festgestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Probe	Molekülmasse	Doppelbrechung	I_c (%)
1	Mit elektrisches Feld	130.000	0,6546	19
2	Ohne elektrisches Feld	166.000	0,6602	29
3	Gefärbt mit e. F. mit Disp. orange	144.000	0,5619	22
4	Gefärbt mit e. F. mit Disp. blau *3*	132.000	0,6186	20

Auf Supermolekülhöhe konnten Strukturveränderungen durch:

1° Difraktion mit X-Strahlen. Zur Bestimmung des Kristalinitätskennwertes I_c wurde eine Röentgen Kristalloflex-Siemens-Einrichtung verwendet, mit einem Cu-Kα-Strahlenbündel, Ni-Filter und einer Stromstärke 10 — 12 mA. Aus den Werten I_c (Tabelle 2), die durch Planimetrieren der Röentgenaufnahmen berechnet wurden, (Abb. 2) geht hervor, dass das elektrische Feld die Kristalinität sowohl der gefärbten, als auch der ungefärbten Polypropylenfasern verändert in dem Sinne, dass ein „Auflockern" stattfindet, das zur Steigerung des Färbevorganges führt.

2° Bestimmung der Doppelbrechung: Da die Textilfasern anisotrope Körper sind, haben die Doppelbrechungskennziffern verschiedene Werte für die beiden Richtungen je nach der Faserachse (längs- und quer-). Dieser Parameter wurde mit Hilfe eines Mikroscops mit polarisiertem Licht und einem Berek-Ausgleicher bestimmt. Die Doppelbrechungswerte bestätigen die mit Hilfe der X-Strahlen gezogenen Schlussfolgerungen uzw., das „Auflockern" der supramolekülären Struktur unter Einfluss des elektrischen Feldes sowohl für gefärbte als auch für ungefärbte Fasern (Tabelle 2).

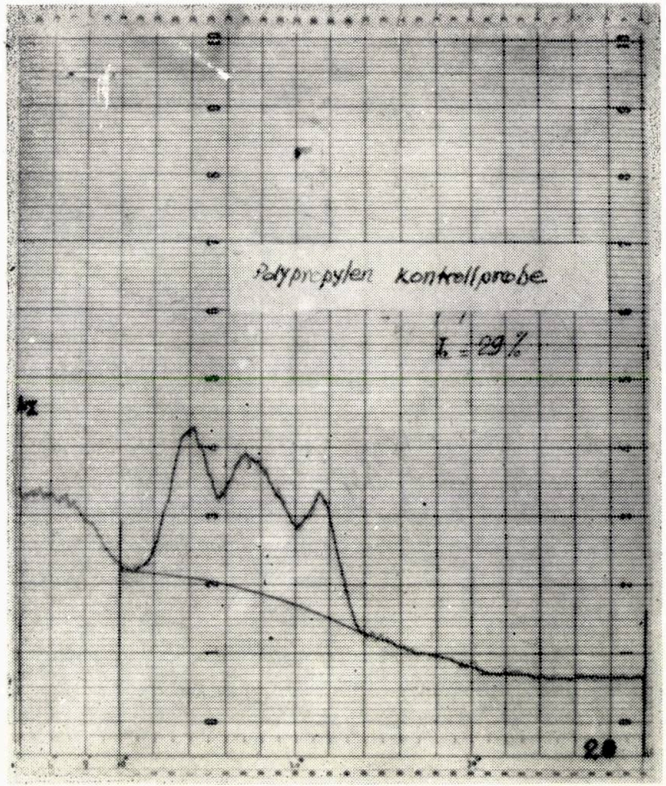
3° Eine andere Form der supramolekülären Struktur wurde durch das Trassieren der Kraft-Dehnungs-Kurven mit Hilfe des „Faphegraph — Dynamometers verfolgt.

Auskünfte über die Steifigkeite der Polypropylenfasern wurden aus den Elastizitätsgrenzwerten erhalten, bis zu welchen die elastischen Formänderungen vorwiegen. Diese Kurvenstrecke Kennzeichnet sich im Allgemeinen durch die Aufrichtung der Molekülketten und der nichtkristallinen Gitter. Nach Beseitigung der verformenden Kraft ist die Faser imstande, in Kürzester Zeit (4—5 Sek.), auf ihre Ausgangslänge zurückzukommen [20].

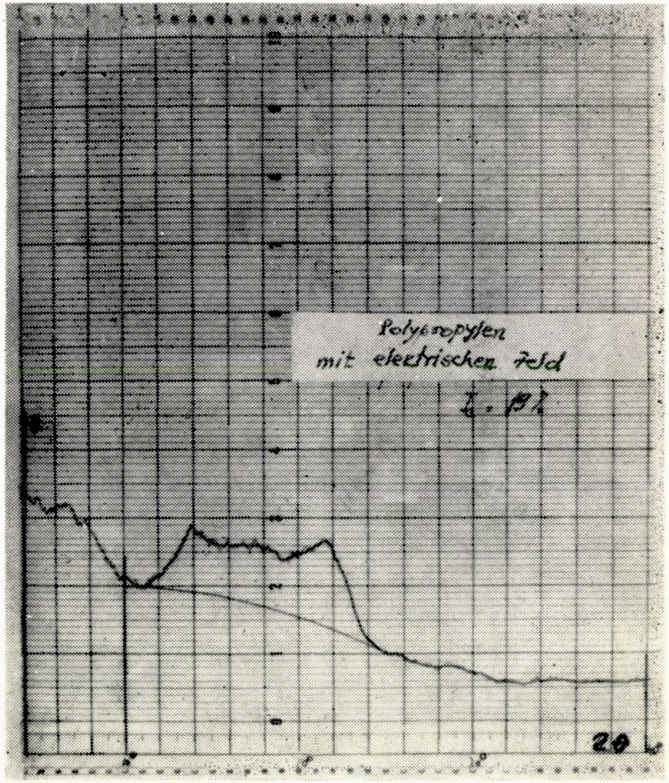
Diejenigen Kräfte, die die Grenze der elastischen Formänderung überschreiten, verursachen sehr grosse Faserdehnungen, selbst wenn diese nur kleine Werte annehmen, das heist, das Polymer beginnt zu fliessen. Nach Beseitigung der formändernden Kraft kommt die Faser nur langsam und unvollkommen in ihre ursprüngliche Form zurück, da ein Teil der Zwischenkettenbindungen zerrissen wurden und in ihrer neuen Lage andere solche

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Probe	Reisskraft p/dtex	Reissdehnung %	Elastizitätsgrenze σ_e p/dtex	Elastizitätsgrenze ε %
1	Ohne elektrisches Feld	3,53	65,9	3,14	26,5
2	Mit elektrisches Feld	3,41	94,2	3,34	28,8
3	Gefärbt mit e. F. Dispersionsblau *3*	3,65	99,0	3,26	28,2
	Gefärbt mit e. F. Dispersionsgelb *3*	3,36	92,8	3,05	30,2
	Gefärbt mit e. F. Dispersionsorange *1*	3,72	96,10	3,12	27,0
	Gefärbt mit e. F. Dispersionsgelb *7*	3,38	124,2	3,05	30,6
	Gefärbt mit e. F. Basisch rot *18*	3,62	114,90	3,25	29,5
	Gefärbt mit e. F. Basisch blau *45*	3,40	110,20	3,00	27,2

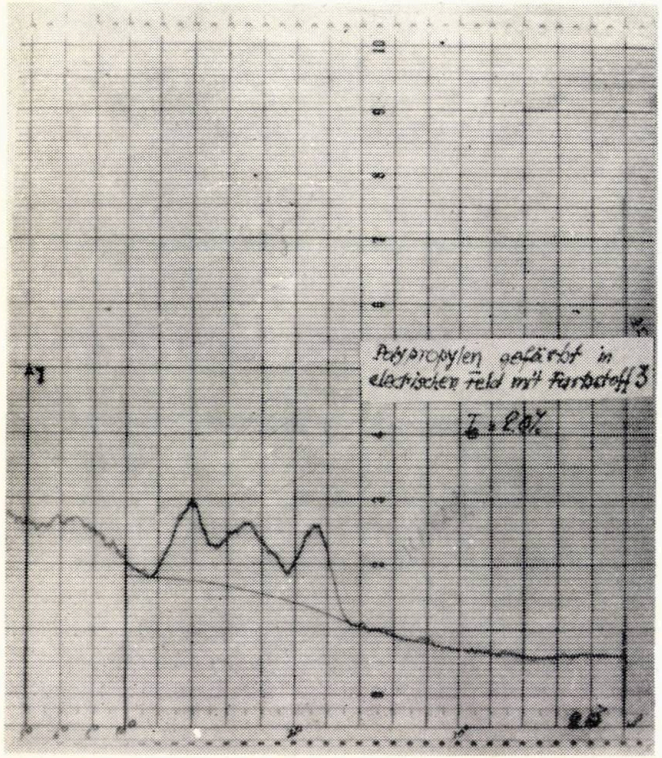

Polypropylen kontrollprobe
20

a

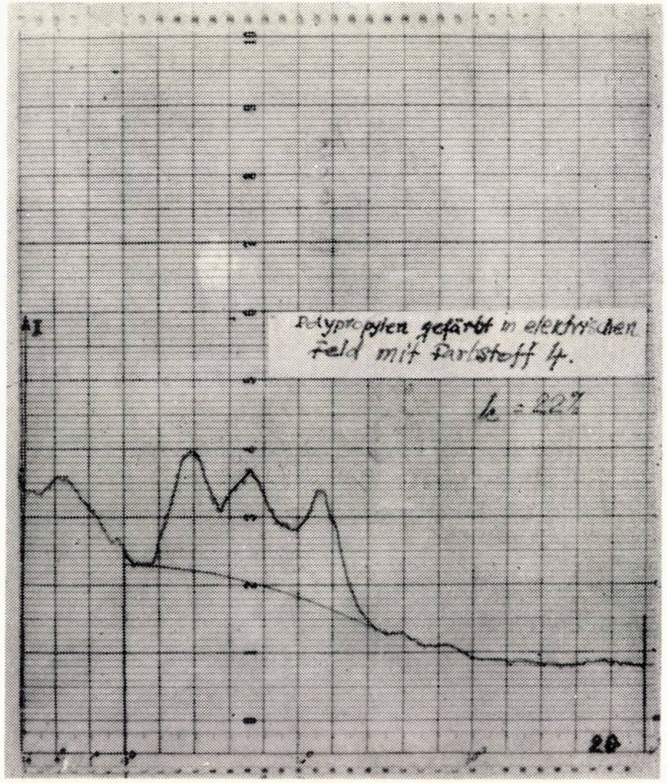

Polypropylen
mit elektrischen Feld
20

b

Abb. 2


Polypropylen gefärbt in
electrischen Feld mit Farbstoff 3
T = 20°C

c


Polypropylen gefärbt in elektrischen
Feld mit Farbstoff 4.
T = 22°

d

Abb. 2

Bindungen zustandegekommen sind, die das zurückkommen zur Anfangslänge erschweren.

Die Elasstizitätsgrenze wurde mit Hilfe der graphischen Methode von Meredith [21] (Abb. 3) bestimmt. Im Allgemeinen wird festgestellt, dass die Elastizitätsgrenzwerte σ_e den Reisswerten sehr nahekommen, z. B. bei der Kontrollprobe ist $\sigma_r = 3{,}53$ p/dtex und $\sigma_e = 3{,}14$ p/dtex (Tabelle 3), jedoch die Dehnung, die dem Elastizitätsgrenzwert entspricht, ist viel kleiner als beim Reissen $\sigma_e = 26{,}5\%$, jedoch $\sigma_r = 85{,}9\%$, wonach eine betonte Fliesstrecke folgt, bis zum Reissen, wofür sehr kleine kräfte nötig sind.

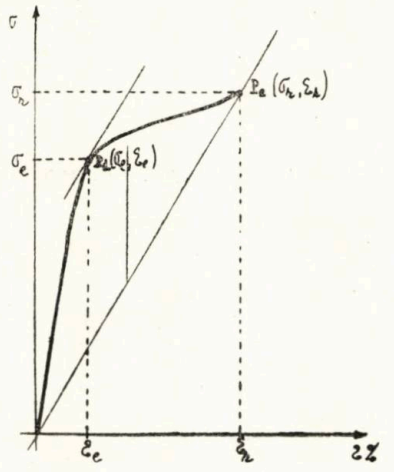


Abb. 3

Was den Einfluss des elektrischen Hochfrequenzfeldes auf diese mechanischen Kennwerte anbelangt, so kann festgestellt werden, dass die Reissfestigkeit ein wenig fällt, während die Dehnung dementsprechend zunimmt jedoch durch Färben der Fasern im elektrischen Hochfrequenzfeld nimmt die Festigkeit etwas zu, manchmal übertrifft sie sogar die Kontrollprobe, jedoch die Dehnungswerte bleiben hoch. Dieses Verhalten erklärt das Auflockern der festen Packung des Polypropylens unter Einfluss des elektrischen Feldes, jedoch während das Färbens kommt es zu einem „Umbau" zwischen Faser und Farbstoff, was zu einem leichten Reissfestigkeits- und einem ausgeprägten Dehnungszuwachs führt.

Solch ein Verhalten bei Spannbeanspruchungen ergäntz die unter X-Strahlen und bei Doppelbrechung erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Supermolekülären Struktur der in elektrischem Hochfrequenzfeld gefärbten Polypropylenfasern.

3. Schlussfolgerungen

1. Unter Einfluss des elektrischen Hochfrequenzfeldes findet in der Faser ein „Auflockern" der supermolekülären Struktur statt, das durch den Abfall des Kristalinitäts- und des Doppelbrechungskennwertes, sowie

durch das Kraft Dehnungsverhalten bestätigt wird. Auf Molekülhöhe geht aus den Absorptionsspektren in Ir keine bemerkenswerte Veränderung hervor, jedoch die Werte der Molekülmasse sind kleiner geworden.

2. Durch Färben der nichtmodifizierten Polypropylenfasern im elektrischen Hochfrequenzfeld, erscheint eine leichte Strukturveränderung infolge der Vernetzung zwischen Farbstoff und Faser, was zur Erholung der Festigkeit bis zu ihrem Ausgangswert führt,während die Dehnungswerte hoch bleiben. Dasselbe wird durch die Kristalinitäts- und Doppelbrechungskenntwerte bestätigt.

Eingegangen am 30. Dezember 1973

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für chemische Textiltechnologie
und
Lehrstuhl für Spinnerei

LITERATURVERZEICHNIS

1. Simionescu Cr., Progresele ştiinţei, 8, *5* (1972).
2. Calistru El., *Tehnologia fibrelor sintetice*. Vol. III, E.D.P., Buc., 1966.
3. * * * Japan Plastics, 236 (1966)
4. Natta G., Chimica e Industria, *7*, 647 (1959).
5. Vălu F., Grigoriu A., Bul. Inst. polit. Iaşi, XIX (XXIII), *1—4*, s. VII (1973).
6. Ford J. R., Textil Manuf., 92, *1104*, 477—479 (1966).
7. Farber M., Am. Dyestuff Rep., 55, 536 (1966).
8. Turbak A. F., Textile Res. J., *5*, 350—356 (1967).
9. * * * Textil Rundschau, **63**, *991*, 15—17 (1965).
10. * * * Spinner Weber Textilveredlung, *7*, 660 (1964).
11. Sieveniper P., Canadian Text. J., **83**, *2*, 37—39 (1960).
12. Bird C. L., J. Soc. Dyer and Colour., *71*, 536 (1965).
13. * * * Text. Res. J., *37*, 536 (1969).
14. Teramura N., J. Soc. Text. Cell. Ind. Japan., *18*, 436—518 (1962).
15. Bird C. L., J. Soc. Dyer and Colour., *84*, 560 (1968).
16. * * * *Colour Index*, Ed. *IV*.
17. Vălu. F, Mâlcomete O., Bul. Inst. polit. Iaşi, XIII(XVII), *1—4*, s. VII (1971).
18. Mâlcomete O., Vălu F., Bul. Inst. polit. Iaşi, XIII(XVII), *1—4*, s. VII (1971).
19. Vălu F., Grigoriu A., Bul. Inst. polit. Iaşi, XV(XIX), *1—4*, s. VII (1973).
20. Meredith R., *The Mechanical Properties of Textile Fibers*. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1956.
21. Morton V. E. e. a., *Physical Properties of Textile Fibers*. The Textil Institut Butterworths, Manchester — London, 1968.

CERCETĂRI PRIVIND STRUCTURA FIBRELOR POLIPROPILENICE VOPSITE ÎN CÎMP ELECTRIC DE ÎNALTĂ FRECVENŢĂ

(Rezumat)

Se constată o „afînare" a structurii supramoleculare a fibrelor polipropilenice, vopsite în cîmp electric de înaltă frecvenţă, precum şi o uşoară „restructurare". Procesul de vopsire este intensificat, cantitatea de colorant legată de fibră fiind mai mare decît la vopsirile efectuate fără cîmp.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAŞI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secţia VII
TEXTILE PIELĂRIE

C.Z. 677.86

STUDIUL COMPARATIV AL INFLUENŢEI TENSIDELOR ÎN PROCESELE DE ALBIRE CONTINUĂ A MATERIALELOR DIN BUMBAC

DE

TANIA FORST, MIHAELA RADU şi ELENA ILIESCU

1. Introducere

Din datele obţinute cu privire la influenţa tensidelor în procesul de fierbere alcalină [1], s-a constatat existenţa unui efect sinergetic în cazul folosirii unora dintre aceste produse în soluţiile de fierbere.

În lucrarea de faţă s-a cercetat influenţa acelorași tenside în procesul de albire mixtă continuă, hipoclorit-apă oxigenată.

Albirea materialelor celulozice se poate realiza — aşa cum se ştie — prin procedee discontinue sau continue cu hipoclorit de sodiu, apă oxigenată, cloriţi sau mixt.

Procedeele de albire a materialelor celulozice cu apă oxigenată capătă o extindere din ce în ce mai mare datorită posibilităţilor mari de menajare a fibrei, precum şi atingerii obiectivelor albirii propriu-zise (grad de alb, stabilitatea albului, etc). Dar acest procedeu este încă limitat din [a] considerente economice şi de aceea în industria noastră ne aflăm încă în etapa folosirii apei oxigenate numai în procedeele mixte.

Unul din procedeele mixte folosite pentru albirea continuă a tricoturilor de bumbac este procedeul cu NaOCl — H_2O_2 precedat de aburirea alcalină în locul fierberii alcaline clasice.

În procesul de albire propriu-zis, se cunoaşte folosirea unor tenside cum ar fi alcoolul gras sulfat sau Igepon B ca agenţi de stabilizare ai apei oxigenate[2].

Această stabilizare nu este suficientă, dar pe această cale este posibilă reducerea cantităţii de silicat de sodiu — stabilizatorul folosit — care influenţează negativ tuşeul materialului şi în cazul tricoturilor, scămoşarea şi confecţionarea lui [3]. Nu se cunoaşte influenţa tensidelor în procesul de albire cu hipoclorit de sodiu.

2. Partea experimentală

2.1. Materiale

S-au folosit următoarele tenside anionice: Detersin UBS, Acvafil, Alcool gras sulfatat tip I şi Leophen KB.

Suportul textil asupra căruia s-au efectuat încercările a fost un tricot de bumbac aburit alcalin în condiţii industriale. Acesta a fost albit cu hipoclorit de sodiu (4 g/l) şi apă oxigenată (2 g/l oxigen activ), în absenţa şi prezenţa tensidelor (4 g/l).

2.2. Încercări

Variaţia însuşirilor specifice soluţiilor de tenside datorită prezenţei agenţilor de albire, a fost pusă în evidenţă prin determinarea puterii de udare, tensiunii superficiale, capacităţii de spumare şi stabilităţii spumei [1].

Influenţa tensidelor asupra caracteristicilor materialului textil a fost studiată prin gradul mediu de polimerizare, gradul de alb, hidrofilia şi indicii fizico-mecanici ai acestuia.

Gradul mediu de polimerizare, indice care ilustrează modificările suferite de suportul textil în urma diferitelor operaţii de curăţire, s-a determinat prin metoda viscozimetrică [4].

Indicii fizico-mecanici (sarcina de rupere şi alungirea la rupere), permit de asemenea aprecieri asupra integrităţii suportului textil. Aceste determinări au fost efectuate pe şir şi pe rînd, pe un dinamometru tip Schopper [5].

Totodată a fost cercetată şi stabilitatea în timp a soluţiilor de albire, în absenţa şi prezenţa tensidelor (4 g/l), prin determinarea variaţiei în timp a concentraţiei de clor activ din soluţiile de hipoclorit [6] şi respectiv de oxigen activ, din soluţiile de apă oxigenată [7].

3. Rezultate

3.1. Influenţa tensidelor asupra stabilităţii băilor de albire cu NaOCl şi H_2O_2

S-a determinat variaţia în timp a concentraţiei de clor activ la temperatura de 20°C şi pH = 9, pentru soluţiile de NaOCl, cu diferite tenside (4 g/l tensid), faţă de o soluţie de NaOCl fără tensid, de aceeaşi concentraţie (4g/l clor activ), luată ca martor. S-a considerat această concentraţie ca 100%.

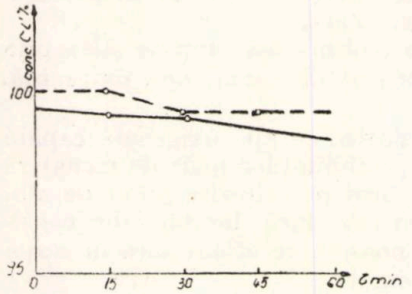


Fig. 1 — Variaţia concentraţiei de Cl' a soluţiilor de NaOCl fără şi cu Alcool gras sulfatat : - - - soluţie martor; — soluţie cu tenside.

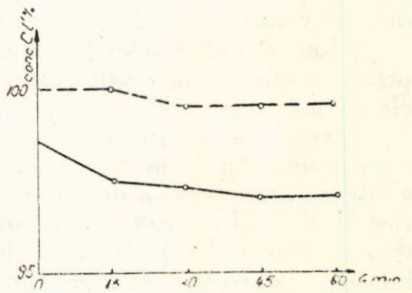


Fig. 2. — Variaţia concentraţiei de Cl' a soluţiilor de NaOCl fără şi cu DBS : - - - soluţie martor; — soluţie cu tenside.

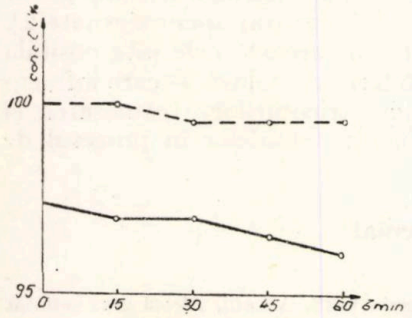


Fig. 3. — Variaţia concentraţiei de Cl' a soluţiilor de NaOCl fără şi cu Acvafil : - - - soluţie martor; — soluţie cu tenside.

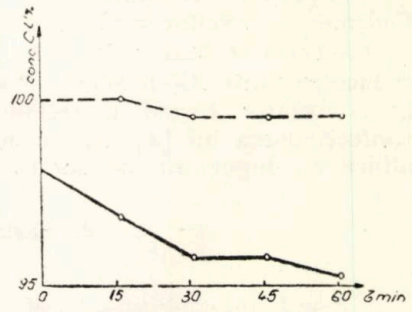


Fig. 4. — Variaţia concentraţiei de Cl' a soluţiilor de NaOCl fără şi cu Leophen KB : - - - soluţie martor; — soluţie cu tenside.

Din fig. 1—4 rezultă stabilitatea bună în timp a soluțiilor de NaOCl. Prin adăugarea de tenside, stabilitatea soluției de NaOCl scade în mică măsură, scădere de maxim 3—4%. Cea mai bună stabilitate a soluției de NaOCl se obține prin adaos de alcool gras sulfatat. Soluția de NaOCl cu Detersin DBS și Acvafil, sînt mai puțin stabile în comparație cu prima soluție; totuși se observă o menținere aproximativ constantă a concentrației timp de 45 min. Stabilitatea cea mai mică o prezintă soluția de hipoclorit cu Leophen.

În cazul soluțiilor de H_2O_2 și tenside s-a determinat variația în timp a concentrației de oxigen activ, la temperatura de 98°C — temperatura de regim pentru albirea cu apă oxigenată — pH = 9,5 ... 11, concentrație 2g/l oxigen activ. Determinările s-au făcut în vase de oțel și de sticlă pentru a scoate în evidență acțiunea stabilizatoare a silicatului de sodiu din compoziția vasului de sticlă, asupra apei oxigenate. În ambele cazuri s-a lucrat în apă dură, soluția martor fiind apa oxigenată, la același pH și fără tenside. Apa oxigenată prezintă o stabilitate mai bună în prezența Alcolului gras sulfatat și a Detersinului, ca și în cazul soluției de NaOCl. Și în acest caz, cele mai slabe rezultate s-au obținut cu Leophen KB. În toate patru cazurile cercetate, se obține o stabilitate mai bună a soluțiilor în vase de sticlă. Se observă o scădere a concentrației de oxigen activ la adaos de tensid, indiferent de natura acestuia, ceea ce reclamă un consum mai mare de agent de albire, justificat însă prin indicii îmbunătățiți ai materialului (fig. 5 — 8).

Fig. 5. — Variația concentrației de O' a soluțiilor de H_2O_2 fără și cu Alcool gras sulfatat : - - - soluție martor ; — soluție cu tenside.

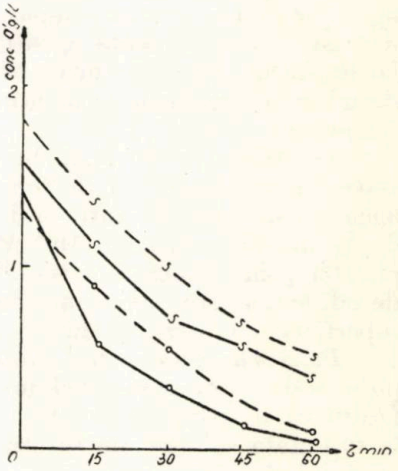


Fig. 6. — Variația concentrației de O' a soluțiilor de H_2O_2 fără și cu DBS : - - soluție martor; — soluție cu tenside.

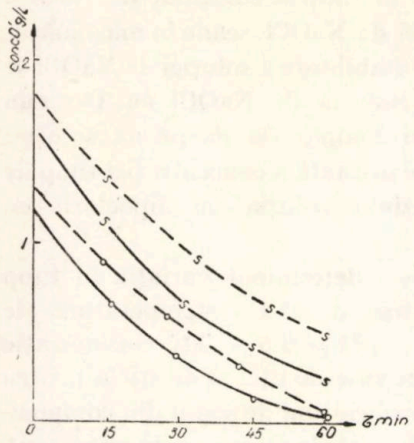


Fig. 7 — Variaţia concentraţiei de O' a soluţiilor de H_2O_2 fără şi cu Acvafil: - - - soluţie martor; — soluţie cu tenside.

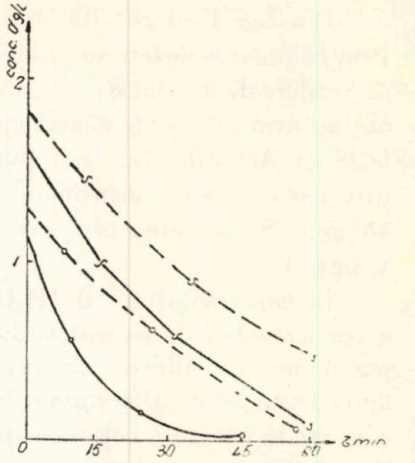


Fig. 8. — Variaţia concentraţiei de O' a soluţiilor de H_2O_2 fără şi cu Leophen KB: - - - soluţie martor; — soluţie cu tenside.

3.2. Influenţa agenţilor de albire asupra însuşirilor specifice ale tensidelor

Puterea de udare a soluţiei de H_2O_2 sau NaOCl fără tensid este foarte redusă, timpul de cădere a rondelei fiind foarte mare (980 şi respectiv 1 100 sec.). Prin adaos de tensid, această putere de udare creşte foarte mult, ceea ce evident este avantajos pentru procesul de albire, deoarece favorizează o pătrundere rapidă şi uniformă a agenţilor de albire în materialul textil. S-a determinat în paralel şi capacitatea de udare a unei soluţii de tensid fără agent de albire, pentru comparaţie. Se observă că scăderea puterii de udare a tensidului în prezenţa agenţilor de albire este neesenţială în cazul H_2O_2, iar la NaOCl în unele cazuri este chiar mai bună. Aceasta înseamnă că puterea de udare a tensidelor se menţine practic nemodificată în prezenţa agenţilor de albire.

Tensiunea superficială. Din compararea datelor obţinute pentru tensiunea superficială a soluţiilor de tenside cu şi fără agenţi de albire precum şi a agenţilor de albire singuri, cu datele pentru puterea de udare, rezultă concordanţă în toate cazurile. Ambele proprietăţi variază în acelaşi sens, fapt explicabil prin influenţa tensiunii superficiale a soluţiilor asupra capacităţii de udare a acestora. Cea mai bună putere de udare şi cea mai mică tensiune superficială o prezintă soluţia de Leophen K.B.

Puterea de spumare şi stabilitatea spumei. Nu există o corelaţie directă între puterea de spumare şi indicii materialului, dar pe de altă parte, este cunoscut faptul că o spumă prea abundentă ar determina o ridicare a materialului la suprafaţa soluţiei din saturator, ceea ce ar determina neuniformităţi ale gradului de alb.

Cea mai bună putere de spumare o prezintă Leophenul K.B., urmat de Alcoolul gras sulfatat, Acvafil şi Detersin. Stabilitatea spumei este bună în general la toate tensidele studiate.

Tabelul 1

Influența agenților de albire asupra tensidelor ; concentrații de lucru : 4 g/l tensid, 4 g/l clor activ, 2 g/l oxigen activ

Proprietatea studiată	NaOCl H_2O_2	Putere de udare 980 sec / 1 100 sec		Tensiune superficială 75 dyn/cm / 74 dyn/cm			
Putere de udare (sec)	Acvafil	20	D.B.S.	40	A.G.S.	18,5	Leophen K. B.	4
	Acvafil + H_2O_2	35,5	D.B.S. + H_2O_2	90	A.G.S. + H_2O_2	21,5	Leophen + H_2O_2	5,5
	Acvafil + NaOCl	12,4	D.B.S. + NaOCl	36,1	A.G.S. + NaOCl	53	Leophen + NaOCl	7,2
Tensiune superficială (dyn/cm)	Acvafil	27,6	D.B.S.	26,5	A.G.S.	22,5	Leophen K. B.	21,7
	Acvafil + H_2O_2	29,7	D.B.S. + H_2O_2	34,8	A.G.S. + H_2O_2	26,5	Leophen + H_2O_2	22,5
	Acvafil + NaOCl	24,6	D.B.S. + NaOCl	25,6	A.G.S. + NaOCl	39,9	Leophen + NaOCl	34,8
Putere de spumare (cm)	Acvafil	2	D.B.S.	1,8	A.G.S.	2,5	Leophen	3,5
	Acvafil + H_2O_2	1,5	D.B.S. + H_2O_2	1,5	A.G.S. + H_2O_2	2	Leophen + H_2O_2	3,1
	Acvafil + NaOCl	3	D.B.S. + NaOCl	1,7	A.G.S. + NaOCl	2	Leophen + NaOCl	3,3
Stabilitatea spumei	Acvafil	0,4	D.B.S.	0,75	A.G.S.	0,8	Leophen	0,8
	Acvafil + H_2O_2	0,7	D.B.S. + H_2O_2	0,66	A.G.S. + H_2O_2	0,75	Leophen + H_2O_2	0,78
	Acvafil + NaOCl	0,87	D.B.S. + NaOCl	0,7	A.G.S. + NaOCl	0,25	Leophen + NaOCl	0,76

3.3. Influența procesului de albire în prezența tensidelor asupra materialului studiat

Hidrofilia. Din fig. 9 și tabelul 2 rezultă că cel mai bun efect în privința hidrofiliei a fost obținut pe tricot albit mixt, în prezența de Detersin D.B.S., urmat de Leophen K.B.

Tabelul 2

Material	Hidrofilie (mm col. eosină)	Grad de alb (%)	G.M.P.	Sarcina de rupere		Alungirea la rupere	
				pe șir	pe rînd	pe șir	pe rînd
Tricot crud	2	65	2 132	71	39	54	156
Tricot aburit	5	70	2 022	66	45	77	150
Tricot albit industrial	80	86,5	1 867	50	67	58	56
Tricot albit mixt în prez. de Leophen	105	83,2	1 682	49	58	82	110
Tricot albit mixt în prez. de D. B. S.	120	86,5	1 918	54	66	90	100
Tricot albit mixt în prez. de A. G. S.	97	85	1 830	45	63	83	115
Tricot albit mixt în prez. de Acvafil	95	84,2	1 800	47	54	86	100

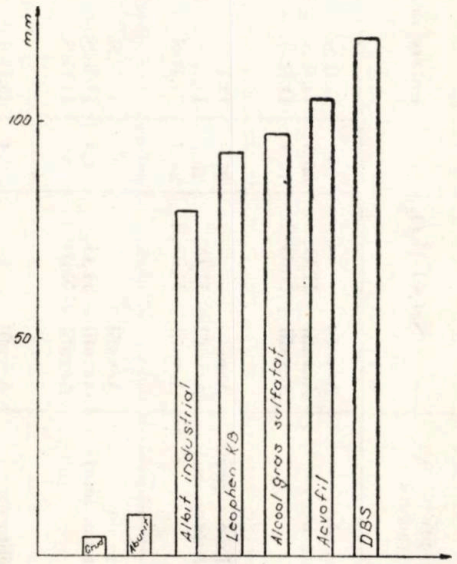


Fig. 9. — Variația hidrofiliei materialului albit.

Gradul de alb. Realizarea unui grad de alb cît mai bun constituie însuși obiectivul procesului de albire, fapt care justifică importanța acestui indicé în alegerea unui procedeu de albire. La albirea în prezența Detersinului s-a obținut același grad de alb ca și în cazul tricotului albit prin procedeul industrial. Celelalte tenside dau grade de alb foarte apropiate (fig. 10, tabelul 2).

Gradul mediu de polimerizare. Pentru toate materialele albite se constată o scădere a gradului mediu de polimerizare, scădere firească în urma proceselor de albire. Adaosul de Detersin determină o scădere mai mică a acestui indice, valorile obținute fiind apropiate de cele ale materialului aburit (fig. 11 și tabelul 2).

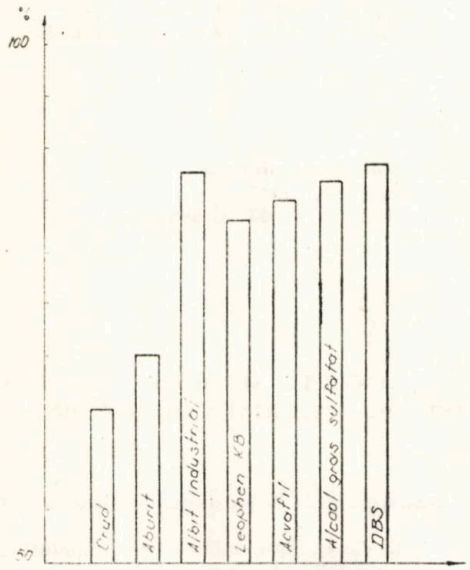


Fig. 10 — Variația gradului de alb al materialului albit.

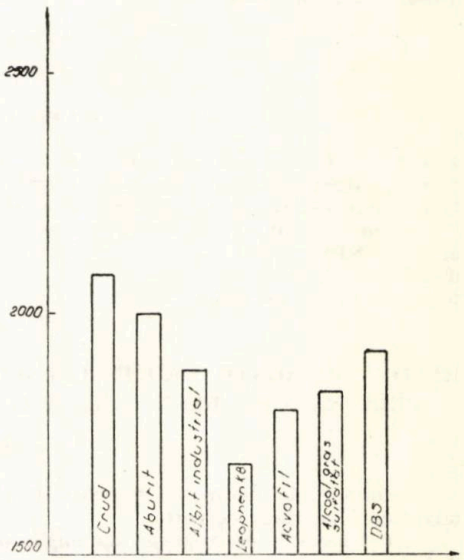


Fig. 11. — Variația gradului mediu de polimerizare al materialului albit.

Indicii fizico-mecanici prezintă — pentru materialele albite în prezența tensidelor — modificări minore, în comparație cu materialul albit industrial. Cele mai bune rezultate s-au obținut de asemenea pentru probele efectuate în prezență de Detersin DBS.

4. Concluzii

1. Ca și în cazul fierberii alcaline nu se observă nici aici o coincidență perfectă între indicii caracteristici soluțiilor de tenside și indicii materialelor albite în prezență de tenside. Dar indiferent de natura acestora, simpla lor prezență în baia de albire determină o creștere a vitezei de udare și o scădere a tensiunii superficiale a soluției de albire, ceea ce constituie un avantaj prin favorizarea pătrunderii rapide în material a agentului de albire.

2. Deși stabilitatea soluției de albire ce conține și tenside este ceva mai mică decît a soluției de albire fără adaos, totuși scăderile sînt minore.

Acest fapt implică un consum mai mare de agent de albire, consum justificat însă de indicii superiori ai materialului textil.

Și la această serie de determinări se observă că procesele desfășurate în prezența tensidelor conferă materialelor textile hidrofilii, grade de alb și grade medii de polimerizare superioare sau foarte puțin scoborîte, în comparație cu datele obținute în absența acestora.

3. Din corelarea tuturor indicilor, rezultă net avantajele obținute prin prezența produsului indigen Detersin D.B.S. în soluțiile de albire.

Primită la 3 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Forst T., Iliescu E., Radu M., Bul. Inst. polit. Iași (sub tipar).
2. Grindea M., *Tehnologie chimică textilă*. EDP, Buc., 1961, p. 167
3. Zeidman R., Iliescu E., Puşcaşu E., Ind. Text., **20**, *8*, 588 (1969).
4. Jaime G., Wellm J., Das Papier, *11*, 6 (1957).
5. * * * STAS, 6039—59.
6. * * * STAS, 918—66.
7. * * * STAS, 2031—64.

ÉTUDE COMPARATIF DE L'INFLUENCE DES AGENTS TENSIO-ACTIFS DANS LES PROCESSUS DE BLANCHIMENT CONTINU DES MATÉRIAUX DE COTTON

(Résumé)

On a étudié l'influence de quatre tensides anioniques dans le processus de blanchiment mixte des matériaux de cotton.

Ces produits détérminent une augmentation de la vitesse de mouillage, une diminution de la tension superficielle des solutions et en même temps une faible diminution de leurs stabilité.

Les caractéristiques concernant le tricot de cotton — hydrophilie, degré de blancheur, degré de polimérisation — sont supérieurs en présence du Detersin D.B.S.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.84

CONTRIBUȚII LA INTENSIFICAREA PROCESULUI DE DESANCOLARE A ȚESUTURILOR DIN FIRE DE ACETAT DE CELULOZĂ ÎN CÎMP ELECTRIC DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

DE

FLORIN VĂLU și AURELIA GRIGORIU

1. Introducere

Importanța crescîndă din ultimii ani a fibrelor de acetat este confirmată atît de domeniul larg de utilizare în diferite sectoare cît și de proprietățile lor tinctoriale care asigură o mai mare varietate de combinații coloristice [1], ... [3].

Pentru obținerea acetaților de celuloză se aplică mai multe metode. Celuloza — ca polialcool — poate fi esterificată cu acizi, fiecare unitate glucopirazonică putînd lega trei echivalenți acid. La esterificarea cu acid acetic se obține 2, 3, 6 triacetatul de celuloză $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)\ 3]_n$.

Preferințele pentru fibrele textile a acetatului secundar se explică prin solubilitatea lui într-un număr mare de solvenți organici, deoarece aceasta favorizează fabricarea lui [4].

Prin hidroliza parțială a triacetatului se obține acetatul secundar, respectiv acetatul de celuloză, care conține efectiv 53—55% grupe acetilice încadrîndu-se deci între triacetatul de celuloză care are cca 62,5% grupe acetil și diacetat care conține 48,5% grupe acetil, ceea ce corespunde statistic la 2,5 hidroxili esterificați.

Diferențele între cele două tipuri de fibre nu apar numai la nivel molecular — în gradul diferit de acetilare — ci și în structura supramoleculară [5].

Structura moleculară are o importanță deosebită asupra proprietăților chimice și într-o anumită măsură și asupra proprietăților fizico-mecanice [6].

1. Creșterea gradului de hidroliză mărește permeabilitatea față de apă și corespunzător și umflarea, facilitează saponificarea și deci posibilitatea apariției pericolului de matisare și favorizează tendința de murdărire cu coloranți direcți [7].

În condiții standard repriza acetatului este de 6,3%. După udare și centrifugare, acetatul mai conține 24% apă. În aceleași condiții valorile obținute pentru alte fibre sînt : 44% pentru bumbac, 80% pentru viscoză și 16% pentru triacetat [8].

Descreșterea conținutului de grupe acetil mărește alungirea la rupere și micșorează rezistența în stare uscată. Sorbția mai mare de apă și umflarea

mai mare, care rezultă din creșterea numărului de grupe — OH, au ca urmare scăderea rezistenței în stare udă [9].

Diferențele relativ mici în conținutul de grupe acetil provoacă diferențe apreciabile în reactivitatea chimică și asupra proprietăților mecanice.

Triacetatul de celuloză are o structură mai cristalină decît acetatul de celuloză, structură ce poate fi modificată și în urma unor operații din finisare, de exemplu creșterea cristalinității prin termofixare, evident că influențează o serie de proprietăți.

Datorită numărului său redus de grupe hidroxilice, acetatul de celuloză nu prezintă afinitate față de coloranții direcți. În soluție apoasă fibra are un potențial mai puternic negativ decît al celulozei, ceea ce mărește respingerea colorant anionic — fibră acetat [3]. Capacitatea de umflare redusă ca și spațiile intermoleculare mici se opun și ele accesului coloranților direcți, porii acetatului de celuloză avînd dimensiuni mai mici (de 10 — 20 Å) decît porii viscozei (20 — 30 Å).

Creșterea randamentului coloristic ca urmare a unei mai bune pătrunderi a colorantului în fibră se poate realiza prin tratarea prealabilă cu agenți de umflare (acid acetic sau formic) miscibili cu apa, care măresc porii și deci favorizează pătrunderea coloranților bazici, acizi sau de cadă.

Pentru vopsirea acetatului în mod curent se folosesc coloranți de dispersie [9], acetatul de celuloză în cadrul mecanismului de vopsire fiind considerat ca un solvent pentru acești coloranți.

În comparație cu fibrele sintetice care se vopsesc după același mecanism ca și acetatul de celuloză, acesta este un solvent mai slab decît triacetatul de celuloză sau fibrele poliesterice, fapt ce explică rezistențele mai slabe la tratamente ude față de cele obținute pe celelalte fibre și valori tinctoriale în general inferioare celor obținute po triacetat.

Dintre fibrele celulozice, fibra de acetat este cea mai sensibilă la acțiunea substanțelor alcaline. Soluțiile slab alcaline de săpun și de carbonat de sodiu au o acțiune destructivă la temperatura de fierbere. În schimb este mai rezistentă la acțiunea acizilor care au efect destructiv numai cînd sînt concentrați.

Matisată și vopsită se decolorează la lumină mult mai repede decît aceeași fibră nematisată, deoarece agenții de matisare activează acțiunea luminii asupra coloranților.

2. Principalele caracteristici fizico-mecanice ale fibrei de acetat o deosebesc de celelalte tipuri de fibre [10].

Orientarea macromoleculară a fibrelor de acetat mai redusă decît a fibrelor de viscoză și cuproamoniacale, explică rezistența ei scăzută.

Rezistența de rupere în stare umedă scade cu 40 — 50% față de rezistența în stare uscată, deși numărul de grupe hidroxil libere este de 3—4 ori mai mic decît la fibrele hidrat celulozice. Pentru fibrele de triacetat ale căror macromolecule nu conțin grupe hidroxilice libere scăderea rezistenței în stare umedă nu depășește 10 — 15% [10].

Alungirea la rupere este aceeași ca și a fibrelor de viscoză (22 — 30%) în stare uscată și 28 — 35% în stare umedă. Valoarea alungirii elastice a fibrelor de acetat fiind aproximativ de două ori mai mare decît a fibrelor de hidrat celuloză, crește rezistența ei la deformații repetate, fapt ce explică utilizarea pe scară largă a produselor din fibră de acetat, calitate căreia i

se adaugă și greutatea specifică mică în comparație cu celelalte fibre celulozice (1,32 față de 1,52 a viscozei).

Datorită acestor particularități ale fibrelor acetat și procesele de finisare impun condiții speciale. Desfășurarea normală a proceselor de finisare a produselor din fibre de acetat depinde în mare măsură de modul lor de pregătire. parametrii procesului de pregătire fiind dependenți de natura substanțelor chimice folosite în preparația țesătoriei.

În lucrare ne-am propus să studiem acești parametri luînd în considerare procesele discontinui de pregătire pe jighere și continui pe agregate, cît și proprietățile fibrei acetat în stare udă. Ambele procese au loc la durate mari de tratare în stare udă, tensionată, fie la înfășurarea pe rolele jigherului, fie la trecerea printr-un număr mare de căzi ale agregatelor continui. În vederea tensionării în stare udă și a micșorării consumului de substanțe chimice pentru desancolare, în experimentările noastre am folosit acțiunea unui cîmp electric de înaltă frecvență, verificînd influența acestuia prin procese de vopsire și prin rezistențele vopsirilor la tratamente umede.

2. Partea experimentală

În comparație cu procesul normal de pregătire a țesăturilor din fibre de acetat care se desfășoară la parametrii : 3 g/l alcool gras sulfatat, 3 g/l amoniac ; temperatură 80°C ; hidromodul 1 : 50 ; durată o oră ; spălare cu apă caldă și apoi cu apă rece 30 min, în lucrare s-au folosit concentrații variabile de alcool gras sulfatat și de amoniac de la 1 g/l pînă la 3 g/l, la temperaturi de 50°C și durate de la 1 la 30 minute, la același hidromodul de 1 : 50.

Pentru intensificarea procesului de pregătire s-a folosit o instalație de înaltă frecvență cu parametrii : frecvența 9 MHz; suprafața plăcilor condensatorului 200/200 mm ; distanța dintre plăci 10 cm ; putere 2 kW [11].

Țesătura din fibre de acetat imersată în soluția de desancolare cu diferite concentrații a fost expusă la diferite durate între plăcile condensatorului generatorului de înaltă frecvență. Sub acțiunea uniformă a cîmpului de forțe electrice care se exercită perpendicular pe ambele părți ale țesăturii se reduce atît durata de tratare cît și concentrația agenților chimici de desancolare și temperatura. Controlul calitativ al procesului de desancolare a fost verificată cu o soluție de I_2—KI, comparativ cu desancolarea efectuată după procedeul normal.

Procesul de pregătire (desancolare) s-a verificat prin două metode :

a. Prin compararea vopsirilor pe aceeași țesătură desancolată după procedeul normal și în cîmp electric de înaltă frecvență în diferite variante (la concentrație crescîndă a fiecăruia din componenți, a ambilor componenți, la durate diferite și fără agenți chimici — numai cu apă), adică s-a determinat colorimetric cantitatea de colorant sorbită de fibră.

Vopsirile au fost efectuate cu 3% colorant de dispersie (Celliton albastru FRR), fără nici un adaos, hidromodul 1 : 100 la temperatura de 70°C, datele experimentale fiind prezentate în tabelele 1 ... 4.

Tabelul 1

Desancolarea la 50°C

Nr. crt.	Cu agenţi chimici în condiţii normale			Fără agenţi chimici, în cîmp electric de înaltă frecvenţă de 9 MHz
	durata min	concentraţia în g/l		cantitatea de colorant în g/g fibră 10^{-4}
		amoniac	alcool gras sulfatat	
1	1	3	3	26,81	26,60
2	3	3	3	26,90	26,65
3	5	3	3	27,02	26,68
4	7	3	3	27,11	26,71
5	10	3	3	27,21	26,77
6	15	—	—	—	26,83
7	25	—	—	—	26,89
8	30	3	3	27,63	—

Tabelul 2

Desancolarea în cîmp electric de înaltă frecvenţă de 9 MHz

Nr. crt.	Durata min	Concentraţia în g/l		Temperatura °C	Cantitatea de colorant g/g fibră 10^{-4}
		amoniac	alcool gras sulfatat		
1	10	1	—	50	26,80
2	10	2	—	50	26,85
3	10	3	—	50	26,90
4	30	3	—	50	27,05

Tabelul 3

Desancol area în cîmp electric de înaltă frecvenţă de 9 MHz

Nr. crt.	Durata min	Concentraţia în g/l		Temperatura °C	Cantitatea de colorant g/g fibră 10^{-4}
		amoniac	alcool gras sulfatat		
1	10	—	1	50	27,13
2	15	—	1	50	27,55
3	7	—	2	50	27,72
4	10	—	2	50	27,80
5	5	—	3	50	27,70
6	7	—	3	50	27,81
7	10	—	3	50	27,90

Tabelul 4

Desancolarea în cîmp electric de înaltă frecvență de 9 MHz

Nr. crt.	Durata min	Concentrația în g/l		Temperatura °C	Cantitatea de colorant g/g fibră 10^{-4}
		amoniac	alcool gras sulfatat		
1	10	1	1	50	27,78
2	10	2	2	50	27,86
3	10	3	3	50	27,96

Din datele experimentale rezultă o creștere a cantității de colorant fixată de fibră în cazul dezancolării în orice variantă de folosire a cîmpului electric de înaltă frecvență.

b. Prin compararea cu probe martor a rezistențelor la spălare la 40°C ale vopsirilor efectuate pe țesături dezancolate în cîmp electric de înaltă frecvență.

Din variantele încercate în prezenta lucrare, rezultă că probele tratate numai cu apă și în cîmp electric de înaltă frecvență cedează mai mult colorant; cele pregătite numai în prezența amoniacului sau numai a alcoolului gras sulfatat cedează din ce în ce mai puțin colorant odată cu creșterea concentrației unuia dintre acești componenți; probele desancolate cu soluția celor doi componenți înregistrază o cedare și mai mică cu creșterea concentrației acestora.

Pentru concentrații egale, în variantele cu un component sau cu doi componenți probele cedează și mai puțin colorant la durate crescînde de tratare — în limitele între care s-au efectuat experimentările în cadrul prezentei lucrări.

3. Concluzii

1. Prin aplicarea cîmpului electric de înaltă frecvență se îmbunătățește procesul de pregătire al țesăturilor din fire de acetat de celuloză prin reducerea consumului de agenți chimici, micșorarea duratei de tratare și utilizarea unor temperaturi mai mici.

2. Cantitatea de colorant de dispersie legată de fibră este mai mare în cazul țesăturilor de acetat desancolate în cîmp electric de înaltă frecvență.

3. Rezistențele la tratamente umede ale vopsirilor sînt mai mari la țesăturile desancolate cu agenți chimici în cîmp electric de înaltă frecvență.

Primită la 11 noiembrie 1974

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Leube H., Textil Praxis, *2*, 112 (1972).
2. * * * Textiles Chimiques, *5*, 18 (1971).
3. Bird C. L., J. Soc. Dyer. Col., 77, 12—16 (1961).

4. Rogovin Z. A., *Chimia şi tehnologia fibrelor artificiale* (trad. din l. rusă). Ed. tehn., Buc., 1954.
5. Centola G., J. Text. Inst., **59**, *9*, 445 (1968).
6. Пашкиевич В., Тех. текст. пром., *6*, 195 (1968).
7. Calistru E., *Tehnologia fibrelor artificiale*. E.D.P., Buc., 1961.
8. Weber P., Chemiefasen, **18**, *20*, 787 (1968).
9. Leube H, Zeit. für die gesamte Textilind., **70**, *10*, 737 (1968).
10. Vlad I., *Fibre textile*. E.D.P., Buc., 1964.
11. Vălu F. ş. a., Bul. Inst. polit. Iaşi, XVII (XXI), *1—4*, s. VII (1971).

THE DESIZING PROCESS OF CELLULOSE ACETAT FABRICS IN A HIGH FREQUENCY ELECTRIC FIELD

(Summary)

Since the actual industrial continuous and discontinuous desizing processes require long times and have a negative influence on the wet properties of the fabrics, the paper studies the process intensification under action of a high frequency field.

Experimental data show a decrease of the desizing time and temperature as well as a reduction of the chemical auxiliary amounts. This fact was proved by the increased dye amount taken by the fibre and by the dyeings good wet fastness.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAŞI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

D.K. 685.2

METHODE ZUR BESTIMMUNG DER UNEBENHEIT VON ZU BEKLEBENDEN OBERFLÄCHEN[1])

VON

VOINEA COCIU

Die Unebenheit, als Eigenschaft der festen Oberflächen, spielt eine erhebliche Rolle in dem Vorgang der Klebeverbindungen, dadurch dass sie eine grosse Kontaktfläche zwischen Unterlage und Klebstoffilm sichert.

Zieht man in Betracht die Klebeverbindung, die aus Unterlage und Klebstoffilm besteht (Abb. 1) wobei erstere eine faserige Struktur hat, so entspricht die Reissfestigkeit der Verbindung folgender Formel, im Falle dass eine entsprechende Unebenheit gesichert ist [1]

$$A = aFC + \sigma_1 \sum_{i=1}^{n} w_i + \sigma_2 \sum_{i=1}^{n} w_i' \quad (1)$$

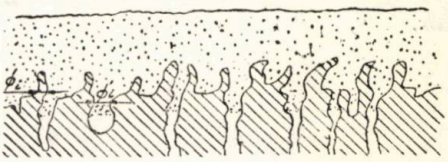


Abb. 1

Dabei sind : A — Widerstand der Verbindung, in N; a — spezifische Adhäsion, in N/cm^2 ; F — geometrische Fläche der Unterlage, în cm^2; σ_1 — Reisspannung der Unterlage, in N/cm^2 ; σ_2 —Reisspannung der Klebstoffilms, in N/cm^2 ; $\sum_{i=1}^{n} \omega_i$ — Summe der Querschnitt aller Fasern, die in den Klebstoffilm eingedrungen sind, in cm^2 ; $\sum_{i=1}^{n} \omega_i'$ — Summe der Querschnitte der Kapillaren, in die der Klebstoff eingedrungen ist, in cm^2; c — Koeffizient, der von der Unebenheit der Oberfläche abhängig ist, $c \geqslant 1$.

Diese Gleichung, die der mechanischen Tbeorie der Klebeverbindungen Rechnung trägt, zeigt den Einfluss der Unebenheit auf die Grösse der Kontaktfläche Unterlage-Klebstoffilm und das doppelte Eindringen : das der Fasern der Unterlage in den Klebstoffilm und das Eindringen des Klebstoffes in die Kapillaren.

Die Methoden zur Bestimmung der Unebenheit von Oberflächen ausdrückt durch R_a und R_z, können im Falle des Leders nicht benutzt werden, da die mechanischen Eigenschaften desselben eine leichte Formänderung gestatten. Ausserdem interessiert bei Klebverbindungen vor allem der Wert einer allgemeinen Unebenheit, da diese der Hauptfaktor ist, der den Widerstand der Verbindung bestimmt. Die hier vorgeschlagene Methode gestattet die Messung einer allgemeinen Unebenheit, was die Einschätzung der Eigenschaften der zu beklebenden Oberfläche gestattet.

---

[1])Mitteilung an dem III-en National Kongress der Leder- und Schuhindustrie Jugoslaviens, Bled, 12—14 Mai 1971.

Als Grundlage der vorgeschlagenen Messmethode dient der Grundsatz der Messung der Unebenheit von Rohrleitungen mittels, Fliessens von Flüssigkeiten.

In diesem Fall, trotzdem die Anwendbarkeit der Methode begrenzt ist, indem sie die Messung der Unebenheit nur bei grossen Werten dieser Eigenschaft gestattet, kann sie im Falle der Verarbeitung der zu beklebenden Flächen unbestreitbar eine praktische Nützlichkeit erlangen.

Für die Messung wird ein Stück Rohrleitung durch eine Pröbchen des Materials ersetzt. Wenn man die Art des Fliessens einer Flüssigkeit durch eine Rohrleitung betrachtet, so konstatiert man dass die Grenzschicht an der Wand der Leitung einen Druckverlust erzeugt, dessen Grösse von der Art der Flüssigkeit abhängt.

Der Unterschied des statischen Druckes, der mit Sonden gemessen wird, die vor, und hinter des Pröbchens eingesetzt sind, gestattet die Scätzung der betreffenden Probe als hydrodynamisch glatt oder hydrodynamisch uneben [2].

Es stellt sich die Frage ob man auf dem Gebiet der hydrodynamischen Unebenheit verschieden bearbeitete Oberflächen unterscheiden kann und ob die erlangten Ergebnisse mit einer anderen physikalischen Grösse in Verbindung gebracht werden können, damit die Methode eine Allgemeinheit erlangen kann.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchung präsentiert. Man benützt eine Röhre, die 30 mm Aufangsdurchmesser hat, und die auf einer grossen Länge abgeflacht wird. Durch diese Röhre fliesst Luft mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 4 m/s.

În die Röhrenwand wird eine Öffnung von 100 × 35 mm geschnitten, wie in Abb. 2, in die das Pröbchen, dessen Unebenheit zu bestimmen ist, eingesetzt wird. Ein gebogenes Glassrohr, das an die Röhre montiert ist, gestattet die Messung des Druckunterschiedes mittels Höhenunterschiedes Δh.

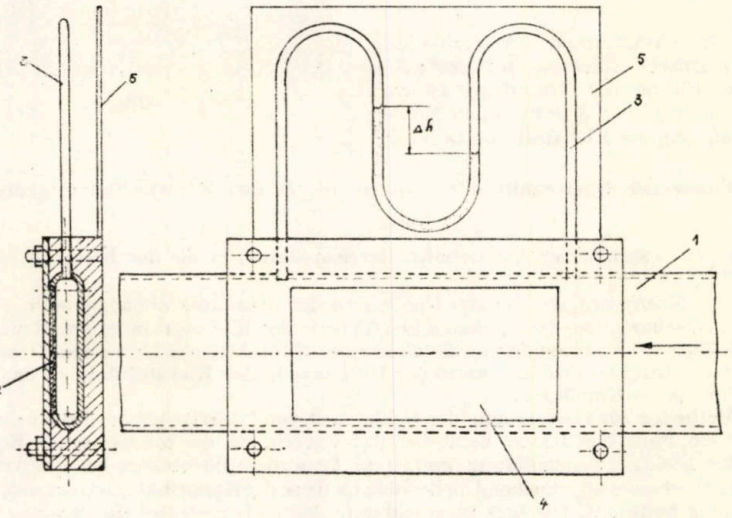


Abb. 2

Der Druckverlust lässt sich durch den Abstand Δh mittels folgender Formel errechnen :

$$(2) \qquad \Delta_p = -\frac{\Delta h}{10} \frac{\rho}{1\,000} g,$$

wobei: Δp — Druckverlust, in N/cm²; Δh — Höhenunterschied, in mm; ρ — Wasserdichte, in g/cm³; g — Schwerebeschleunigung, in m/s², sind.

Vor der Messung des Pröbchens wurde an dessen Stelle ein glattes Polystirenplättchen eingesezt, wobei der Abstand $\Delta h = 0$ erzielt wurde; dies beweist dass die Oberfläche hydrodynamisch glatt ist.

Die Untersuchungen wurden auf pflanzlich-gegerbtem Sohlenleder ausgeführt, das mit verschiedenen Schleifmitteln aufgerauht wurde, wie: Schmiergelpapier (Nr. 300, 80, 24). Kardenbeschlag, Kautschukrolle mit Drahteinlage und einem Gerät mit Kegelförmigen Nadeln. Das Aufrauben wurde mechanisch durgeführt, wobei in den ersten fünf Fällen der Grundsatz aus Abb. 3 *a* angewendet wurde, im letzten Fall dagegen der Grundsatz aus Abb. 3 *b*. Die Durschnittsergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten. Die Resultate sind, in der Ordnung zunehmenden unebenheit der Pröbchen, in Abb. 4 zu sehen.

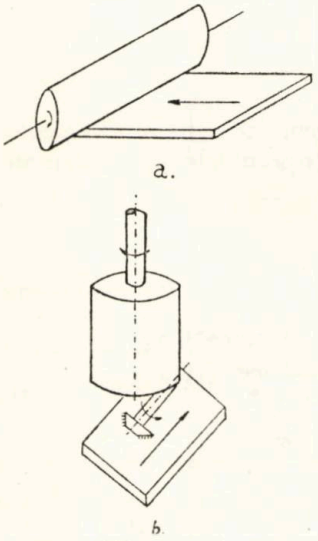


Abb. 3

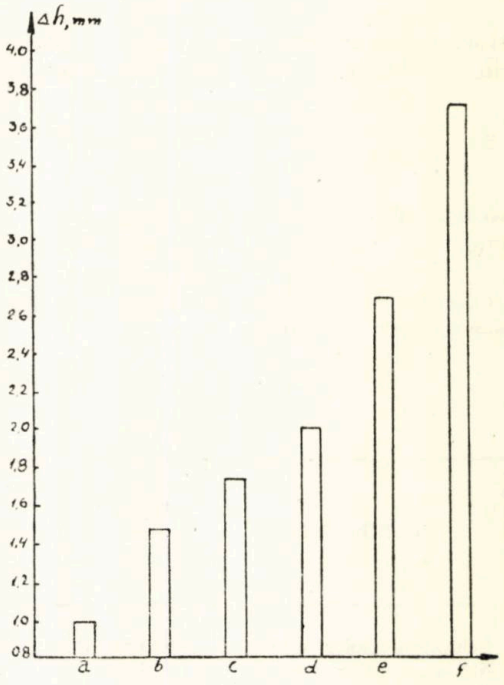


Abb. 4

Die Zahlenmässigen Ergebnisse stimmen mit der mit freiem Auge geschätzten Unebenheit überein, deswegen kann für die benützte Anlage der Höhen unterschied als Konventionalles Kriterium angenommen werden. Um das Vorhandenheisen einer Beziehung zwischen der Unebenheit und

Tabelle 1

Der Höhenabstand und der Druckverlust

Schleifmittel	Höhenabstand Δh mm	Druckverlust Δp 10^{-4} N/cm²	Druckverlust bei 1 cm² Oberfläche 10^{-5} N/cm²
Schmirgel papier Nr. 300	1,03	10,101	2,88
Nr. 80	1,48	14,514	4,14
Nr. 24	1,75	17,161	4,89
Kardenbeschlag	2,05	20,103	5,74
Kautschukrolle mit Drahteinlage	2,69	26,380	7,53
Gerät mit Kegelförmigen Nadeln	3,71	37,382	10,68

einer geometrischen Grösse zu beweisen, die der Oberfläche eigen ist, wurde die Unebenheit durch das Verhältnis zweier grössen ausgedrückt (Abb. 5)

$$U = \frac{L}{l}, \tag{3}$$

wobei: U — Unebenheitsziffer; L — Gesamtlänge der Linie, die die Fläche begrenzt, mm; l — Länge, geradlinig gemessen, in mm, sind.

Diese Grössen wurden an denselben Pröbchen gemessen, die mit verschiedenen Geräten aufgerauht wurden und dann mit Neoprenklebstoff miteinander befestigt wurden.

T

Die geometrischen Mas

Schleifmittel	Höhenabstand Δh	Längsrichtung			
		Entwikelte Länge L, mm	Geradlinig gemessen Länge l, mm	Unebenheit Ziffer U	Dicke mm
Schmirgel papier 300	1,03	78,33	57,1	1,37	0,170
Schmirgel papier 80	1,48	83,16	63,5	1,31	0,200
Schmirgel papier 24	1,75	91,00	62,3	1,46	0,172
Kardenbeschlag	2,05	109,3	59,4	1,84	0,240
Kautschukrolle mit Drahteinlage	2,69	131,0	62,0	2,11	0,248
Gerät mit Kegelförmigen Nadeln	3,71	131,6	48,9	2,69	0,241

Die Messungen wurden an Schnitten der geklebten Pröbchen ausgeführt, in dem ein Mikroskop benutzt wurde, der gestattete dass das Bild vom Okular auf Papier abgezeichnet wurde. Es wurde dem Klebemittel Russ beigemengt, um einen guten Kontrast zu erhalten.

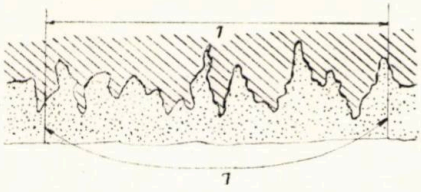


Abb. 5

Die Schnitte wurden sowohl in Längs- als auch in Querrichtung gegenüber der Rauhrichtung ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten. Darin sind auch die mittleren Dicken des Klebfilms und die Reissfestigkeiten angegeben.

Die mittleren Werte dienten für die Konstruktion der Kurve aus Abb. 6. Diese zeigt die Verbindung zwischen dem Höhenunterschied Δh und der Unebenheitsziffer U. Die Kurve gestattet das Vorhandensein einer Verbindung zwischen der allgemeinen Unbenheit und der Unebenheitsziffer fest zustellen. Diese Verbindung führt zur Schlussfolgerung dass die experimentell bestimmte allgemeine Unebenheit den Zustand der zu beklebenden aufgerauhten Oberfläche kennzeichnen kann.

Dadurch kann die Methode für die Einschätzung des Grades der Bearbeitung von aufgerauhten Oberflächen verallgemeinert werden. Wenn man die Werte der Reissfestigkeit verfolgt, konstatiert man wachsende Werte, bis zu einer bestimmten Grösse der Unebenheit, wonach die Werte zu sinken

elle 2

an den Schnitten

Querrichtung				Mittele Unebenheit Ziffer	Reiss-festigkeit
Entwikelte Länge	Geradlinig gemessen Länge	Unebenheit Ziffer	Dicke		
L, mm	l, mm	U	mm	U	N/cm
81,16	60,50	1,34	0,192	1,355	26,37
83,33	60,00	1,39	0,175	1,350	27,70
80,33	55,80	1,44	0,160	1,450	30,85
103,00	55,6	1,85	0,214	1,845	34,36
121,0	60,8	1,99	0,218	2,050	32,00
95,2	39,0	2,44	0,270	2,565	30,10

beginnen. Die grösste Reissfestigkeit erhält man im Falle des Aufrauhens mit den Kardenbeschlag. Die Ergebnisse stimmen mit den Schlussfolgerungen überein, die B a r r e [3] präsentierte als Ergebnis der Forschungsarbeit die an vier westeuropäischen Instituten unternommen wurde (Lyon, Pirmassens, Waalwijk, Bruxelles).

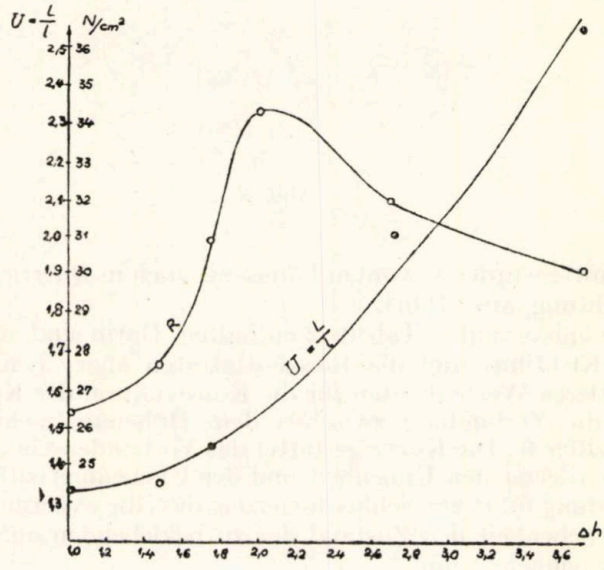


Abb. 6

Dieses Verhalten kann durch zwei Wirkungen erklärt werden: Das Wachsen der für die Adhäsion günstigen Faktoren (wie in Formel (1)), infolge grösserer Unebenheit und die Schwächung der Oberflächenbindungen mit der übrigen Unterlage.

Das Ergebnis ist, dass bei einer allgemeinen Unebenheit die dem Werte $\Delta h = 2{,}05$ mm entspricht, eine optimale Reissfestigkeit erreicht wird.

Schlussfolgerungen

Vorliegende Arbeit präsentiert eine Methode zur Bestimmung der Unebenheit der Oberfläche biegsamer Materialien, durch das Bestimmen der Parameter des Fliessens einer Flüssigkeit, wobei das Pröbchen einen Teil der Rohrleitung bildet. Die Unebenheit des Pröbchens kann dabei durch den Druckverlust des Fluids ausgedrückt werden.

Die allgemeine Unebenheit, die durch den Druckverlust ausgedrückt ist, kann mit einer anderen Grösse in Verbindung gebracht werden — der Unebenheitsziffer — die durch geometrisches Messen bestimmt wird.

Zwischen der Allgemeinen Unebenheit und der Reissfestigkeit der Verbindung kann eine Korrelation festgelegt werden, bis zu einem bestimmten Wert. Nach diesem Wert sinkt die Reissfestigkeit. Die durch die vorgeschlage-

ne Methode erzielten Ergebnisse haben einen konventionellen Charakter und können für einen bestimmten Apparat benutzt werden.

Bei der Benützung des Apparates besteht die Möglichkeit denselben zu eichen, für eine Reihe von aufgerauhten Oberflächen um eine gleichwertige Unebenheit festzustellen. In diesem Fall kann die Methode verallgemeinert werden.

Angegangen am 3. April 1973

Technische Hochschule Iassy,
Lehrstuhl von Lederzeugkonfektion

LITERATURVERZEICHNIS

1. Cociu V., *Tehnologia confecțiilor din piele.* E.D.P., Buc., 1966, S. 351.
2. Bratu Em., *Operații și utilaje în industria chimică.* Ed. tehn., Buc., 1960, S. 239–240.
3. Barre J. G., Bourgeat P., Pronier H., *Étude du collage.* Bulletin documents et informations ; Revue technique des industries du cuir, **27**, *12*, 257–258 (déc. 1965).

METODĂ PENTRU DETERMINAREA RUGOZITĂȚII SUPRAFEȚELOR CE URMEAZĂ A FI LIPITE

(Rezumat)

Se prezintă o metodă de determinare a rugozității materialelor ce urmează să fie lipite, în care epruveta prelucrată înlocuiește o porțiune din peretele unei conducte prin care circulă aer.

Măsurînd presiunea statică în conductă, înainte și după epruvetă, se stabilește o pierdere de presiune care este dependentă de gradul de prelucrare a suprafeței. Se stabilește de asemenea o legătură între rugozitatea exprimată prin pierderea de presiune și un indice de rugozitate obținut pe secțiuni studiate și măsurate folosind microscopul.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.8

FENOMENE DE BLOCARE CATIONICĂ LA VOPSIREA FIBRELOR POLIACRILONITRILICE CU COLORANȚI CATIONICI

DE

AURELIA GRIGORIU și MIȘILIM GRINDEA

1. Introducere

Particularitățile sistemului tinctorial coloranți cationici—fibre poliacrilonitrilice implică două momente: unul al blocării suprafeței fibrei și altul al blocării centrelor de vopsire din fibră.

Odată atinsă saturația suprafeței fibrei, vopsirea se face practic dintr-un strat superficial de colorant de concentrație constantă [1], [2]. În acest fel viteza de vopsire este independentă de concentrația colorantului în soluție.

La temperaturi mai mari decît temperatura de tranziție de ordinul II a fibrei, viteza de difuziune fiind foarte mare, locurile de pe suprafața fibrei ocupate în faza de adsorbție a cationilor coloranți sînt eliberate foarte repede și reocupate de asemenea foarte repede, ceea ce din punct de vedere practic înseamnă epuizare rapidă.

Formarea combinației electrovalente între cationii coloranți și anionii fibrei se face de asemenea cu o viteză foarte mare iar sarea rezultată este destul de stabilă. Acest fapt are o consecință pozitivă și anume rezistențe bune și foarte bune la tratamente ude, dar și una negativă: slaba capacitate de migrare a coloranților chiar la temperatura de fierbere.

Pentru asigurarea uniformității vopsirilor trebuie reglată atent viteza de vopsire, în sensul creșterii lente a acesteia cu evitarea pe cît posibil a sorbției selective de colorant.

Reglarea vitezei de vopsire la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranți cationici poate fi făcută pe mai multe căi, acționînd asupra regimului de temperatură, adaosului de electrolit neutru și adaosului de egalizatori [3].

În sistemul ionic cu ioni de semn contrar, cum este sistemul coloranți cationici—fibră poliacrilonitrilică unde forțele electrostatice sînt de atracție, micșorarea potențialului electrocinetic (prin adaos de electrolit neutru-sulfat de sodiu, de exemplu) înseamnă micșorarea vitezei de sorbție [4].

Folosirea retarderilor catonici sau anionici este o metodă frecvent folosită pentru reglarea vitezei de vopsire [5]...[12].

Acțiunea retarderilor cationici se bazează pe interacțiunea dintre cationii necolorați ai egalizatorului și grupele anionice ale fibrei, deci un mecanism identic cu cel al interacțiunii colorant—fibră. Efectul de frînare a vopsirii se bazează pe competiția între cele două tipuri de cationi pentru ocuparea locurilor libere de pe suprafața fibrei [13].

Retarderii anionici acționează asupra colorantului cu formarea de complecși cation colorant—anion auxiliar. Spre deosebire de egalizatorii cationici la care reglarea vitezei de vopsire este localizată în fibră sau pe suprafața acesteia, la egalizatorii anionici este controlată de viteza de disociere a complexului din baia de vopsire.

Lucrarea de față prezintă studiul fenomenelor de blocare cationică sub următoarele aspecte:

1. Studiul reacției retarder cationic—fibră poliacrilonitrilică din punctul de vedere al: a) temperaturii la care începe adsorbția retarderului; b) echilibrului de sorbție; c) cineticii reacției.

2. Studiul reacției fibră poliacrilonitrilică—retarder cationic—colorant cationic din punctul de vedere al: a) vitezei de înlocuire pentru un retarder cationic cu coloranți de mică și mare afinitate — tratament preliminar; b) vitezei de înlocuire pentru un colorant cationic cu retarderi cationici de mică și mare afinitate — tratament simultan.

2. Partea experimentală

2.1. Studiul reacției retarder cationic—fibră poliacrilonitrilică

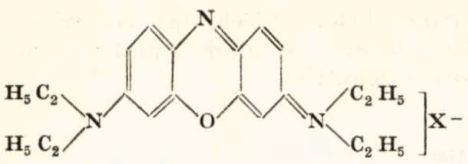
A. *Materialele folosite.* a) Fibre acrilice din fabricația curentă cu următoarele caracteristici: finețea (den), 3,2; sarcina la rupere (g/den), 3,4; alungirea (%), 47,7; repriza (%), 2,68; b) Coloranți cationici de mică și mare afinitate.

Afinitatea lor relativă s-a determinat după metoda propusă de W. B e c k m a n n [14]. În tabelul 1 sînt dați cîțiva reprezentanți ai fiecărei grupe.

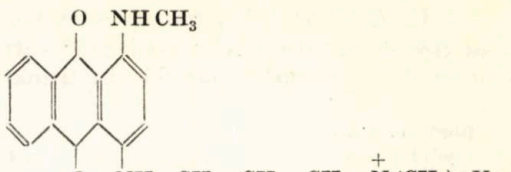
Tabelul 1

Nr. crt.	CI	Denumirea comercială	Structura chimică	Afinitate	Bibliografie
1	Roșu bazic 18	Astrazon roșu GTL	monoazoic	0,9	[8], [15], [16]
2	Albastru bazic 45	Astrazon albastru 5 GL	antrachinonic	1,4	[2], [15], [16]
3	Galben bazic 11	Astrazon galben 3 G Deorlen galben CR	metinic	1,3	[15]...[17]
4	Albastru bazic 3	Deorlen albastru 5 G Astrazon albastru BG Maxilon Albastru 5 G	oxazinic	0,25	[8], [16]
5	Roșu bazic 22	Astrazon roșu F 3 BL Maxilon roșu BL	triazinic	0,15	[2], [16]...[18]
6	Roșu bazic 26	Deorlen roșu străl. 3 B	trifenilmetanic	0,30	[8], [16]

În acest studiu s-au folosit doi coloranți, cu stabilitate mare la încălziri prelungite: Astrazon albastru BG și Astrazon albastru 5 GL de mică, respectiv de mare afinitate (v. tabelul 1), cu următoarele formule chimice:



Albastru Astrazon BG



Albastru Astrazon 5GL

c) Retarderi cationici de mică și mare afinitate, indicați în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea comercială	Firma producătoare	Afinitatea	Bibliografie
1	Sare Glauber	—	mică	[2]
2	Sare Basacryl G	BASF	mare	
3	Astragal PAN	BAYER	mare	
4	Defithermol TR	BASF	mare	
5	Levegal PAN	BAYER	mare	[2]

B. *Determinarea temperaturii la care începe sorbția*, adică difuzia în fibră.

În acest scop am efectuat determinări în următoarele condiții :

fibră acrilică	1 g
modulul băii	1 : 100
durata de tratare	18 ore
pH-ul băii	4,5
concentrația retarderului	3% (raportat la material)
agitare mecanică	60 ture/min
temperatura	60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110°C

Concentrația retarderului în fibră s-a determinat prin metoda de titrare în două faze [19], [20]. Am reprezentat apoi variația epuizării în funcție de temperatură (fig. 1).

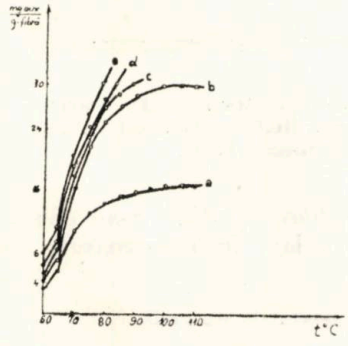


Fig. 1. — Influența temperaturii asupra sorbției de retarder : *a* — sare Glauber, *b* — sare Basacryl G, *c* — Defithermol TR, *d* — Astragal PAN, *e* — Levegal PAN.

C. *Echilibrul de sorbție.* Pentru trasarea curbelor de echilibru corespunzătoare coloranților și retarderilor cationici de mică și mare afinitate s-au efectuat determinări paralele în următoarele condiții :

fibră acrilică	1 g
modulul băii	1 : 100
durata de tratare	18 ore
temperatura	100°C
pH-ul băii	4,5
agitare mecanică	60 ture/min
concentrația colorant sau retarder (raportată la material)	0, 25 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 16 ; 18%

Concentrațiile colorantului în fibră au fost determinate prin colorimetrarea soluțiilor obținute prin dizolvarea în dimetilformamidă a mostrelor vopsite iar a retarderului ca la punctul 1 a.

Fig. 2 și 3 redau izotermele de adsorbție a coloranților și retarderilor cationici de mică și mare afinitate.

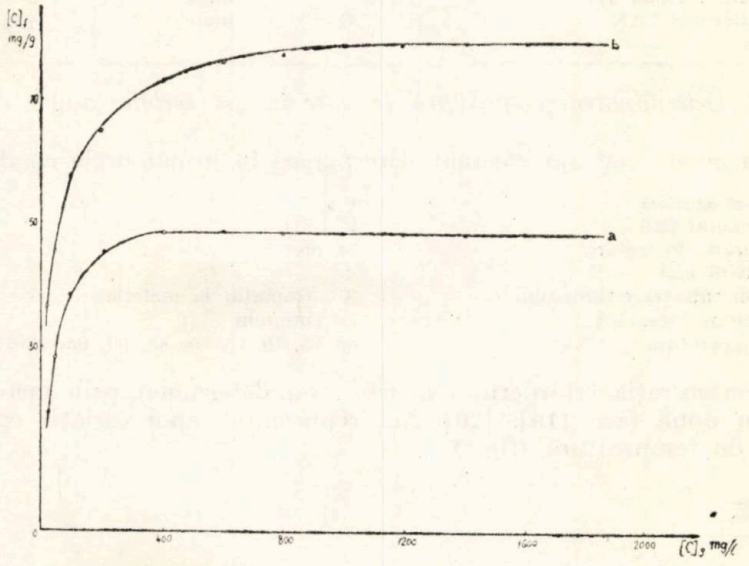


Fig. 2. — Izotermele de adsorbție a coloranților cationici : *a* — colorant cationic de mică afinitate (Albastru Astrazon BG) ; *b* — Colorant cationic de mare afinitate (Albastru Astrazon 5 GL).

D. *Cinetica reacției retarder cationic—fibră acrilică.* S-au efectuat determinări cu aceiași coloranți, fibre și auxiliari, în următoarele condiții :

fibră acrilică	1 g
concentrația colorant sau retarder	3% (raportat la material)
modulul băii	1 : 100

temperatura	100°C
pH-ul băii	4,5
agitare mecanică	60 ture/min
durata de tratare	5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 minute

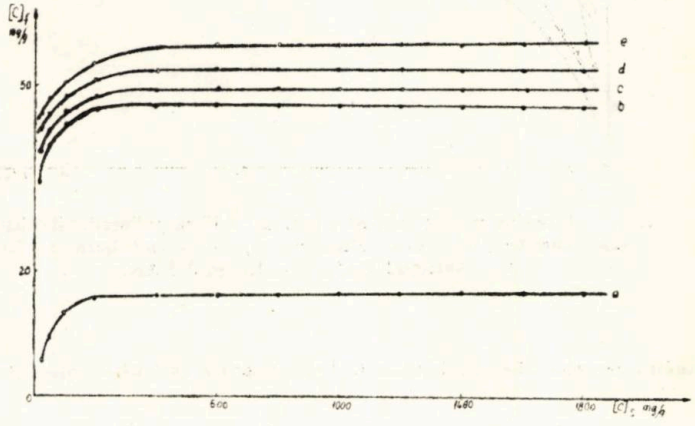


Fig. 3. — Izotermele de adsorbţie a retarderilor cationici : *a* — de mică afinitate, sare Glauber ; de mare afinitate : *b* — sare Basacryl G, *c* — Defithermol TR, *d* — Astragal PAN, *e* — Levagal PAN.

S-au determinat concentraţiile colorantului şi retarderului în fibră ca mai sus iar apoi s-au reprezentat curbele cinetice epuizare %—timp (fig. 4, 5).

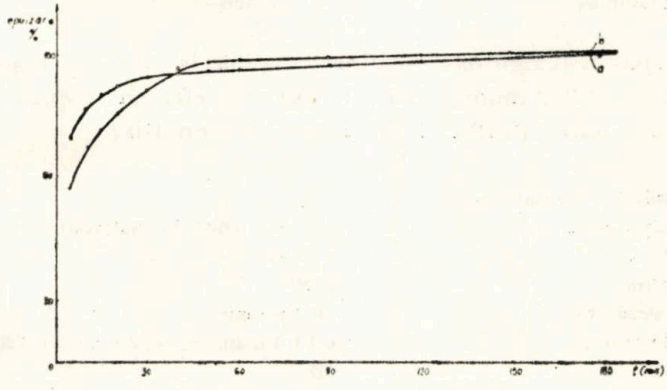


Fig. 4. — Cinetica reacţiei colorant cationic—fibră poliacrilonitrilică : *a* — colorant cationic de mică afinitate, Albastru Astrazon BG ; *b* — colorant cationic de mare afinitate, Albastru Astrazon 5 GL.

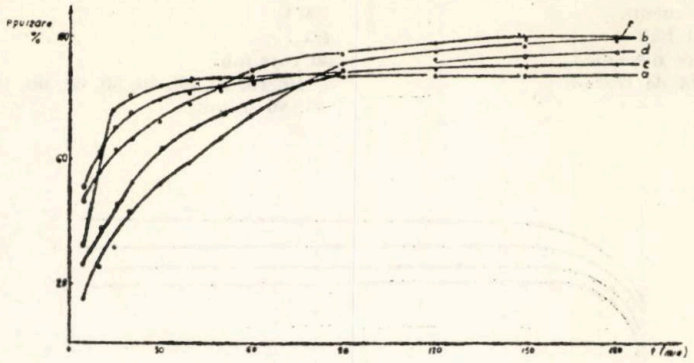


Fig. 5. — Cinetica reacţiei retarder cationic—fibră poliacrilonitrilică: *a* — sare Glauber, *b* — sare Basacryl G, *c* — Defithermol TR, *d* — Astragal PAN, *e* — Levegal PAN.

2.2. Studiul reacţiei fibră poliacrilonitrilică—retarder cationic—colorant cationic

A. *Viteza de înlocuire a unor retarderi cationici de mică şi de mare afinitiate cu coloranţi cationici de mică şi mare afinitate — tratament preliminar.* Fibrele acrilice au fost pretratate cu retarderi cationici de mică şi mare afinitate în următoarele condiţii:

fibră acrilică	1 g
concentraţia retarderului	4% (raportat la material)
modulul băii	1 : 100
temperatura	100°C
durata de tratare	4 ore
agitare mecanică	60 ture/min

După spălarea riguroasă a fibrelor pînă la absenţa reacţiei de precipitare cu un auxiliar anionic (Nekal BX) s-au efectuat vopsiri cu coloranţi de mică şi de mare afinitate în următoarele condiţii:

fibră acrilică pretratată	1 g
concentraţia colorantului	3% (raportată la material)
modulul băii	1 : 100
temperatura	100°C
agitare mecanică	60 ture/min
durata de tratare	5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 min
pH-ul băii	4,5

S-a determinat prin metoda colorimetrică concentraţia colorantului în fibră, iar apoi s-a reprezentat curba cinetică epuizare—timp (fig. 6, 7).

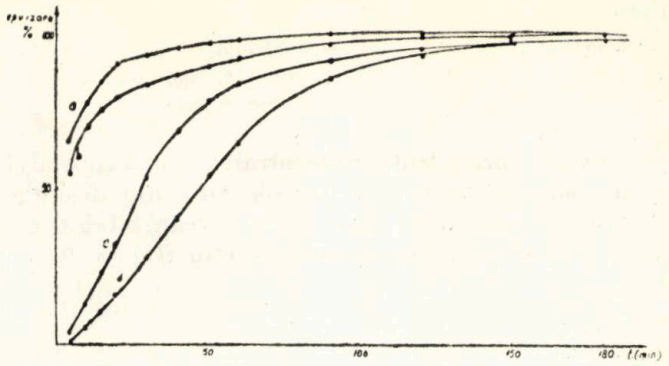


Fig. 6. — Cinetica reacţiei fibră poliacrilonitrilică—retarder cationic—colorant cationic de mare afinitate (tratament preliminar): *a* — fără retarder, *b* — 10% sare Glauber, *c* — 4% sare Basacryl G, *d* — 10% sare Glauber, 2% sare Basacryl G.

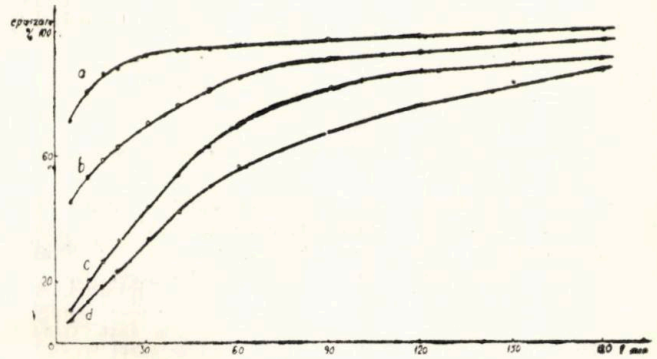


Fig. 7. — Cinetica reacţiei fibră poliacrilonitrilică—retarder cationic—colorant cationic de mică afinitate (tratament preliminar): *a* — fără retarder, *b* — 10% Sare Glauber, *c* — 4% sare Basacryl G, *d* — 10% sare Glauber, 2% sare Basacryl G.

B. *Viteza de înlocuire a coloranţilor cationici de mică şi mare afinitate cu retarderi cationici de mică şi mare afinitate — tratament simultan.* Sau efectuat vopsiri pentru următoarele sisteme:

a) fibră acrilică—colorant cationic de mică afinitate—retarder cationic de mică şi de mare afinitate;

b) fibră acrilică—colorant cationic de mare afinitate—retarder cationic de mică şi mare afinitate, în următoarele condiţii:

fibră acrilică	1 g
concentraţia retarder sau colorant	2% (raportat la material)
temperatura	100°C
pH-ul băii	4,5

modulul băii	1 : 100
agitare mecanică	60 ture/min
durata de tratare	5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 minute

Ca și în cazurile precedente concentrațiile colorantului în fibră s-au determinat prin colorimetrarea soluțiilor obținute din dizolvarea mostrelor vopsite în dimetilformamidă, în raport cu o scară etalon a colorantului. Apoi s-au trasat curbele cinetice epuizare—timp (fig. 8, 9).

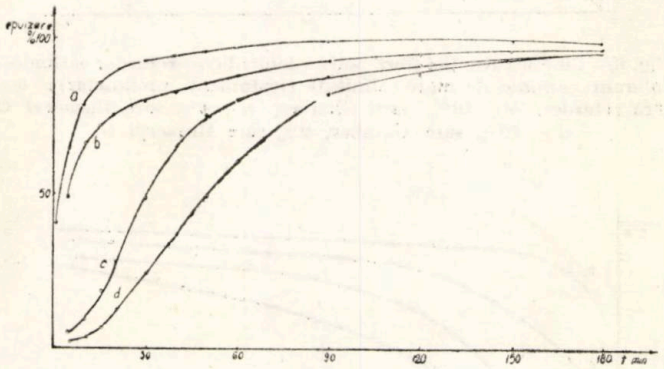


Fig. 8. — Cinetica reacției fibră poliacrilonitrilică—retarder cationic—colorant cationic de mare afinitate (tratament simultan): *a* — fără retarder, *b* — 10% sare Glauber, *c* — 2% sare Basacryl G, *d* — 10% sare Glauber, 2% sare Basacryl G.

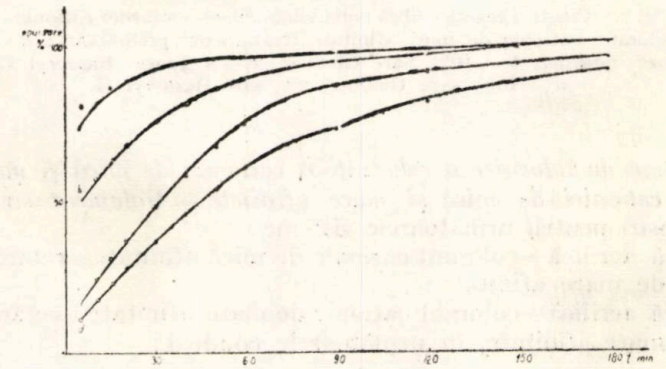


Fig. 9. — Cinetica reacției fibră poliacrilonitrilică—retarder cationic—colorant cationic de mare afinitate (tratament simultan): *a* — fără retarder, *b* — 10% sare Glauber, *c* — 2% sare Basacryl G, *d* — 10% sare Glauber, 2% sare Basacryl G.

3. Interpretarea rezultatelor

1. Retarderii cationici se comportă similar cu coloranții cationici din punctul de vedere al temperaturii de începere a sorbției, al echilibrului și al cineticii de sorbție.

La seria de retarderi studiați (tabelul 2), din fig. 2 rezultă că afinitatea retarderilor crește în ordinea :

Sare Glauber < Sare Basacryl G < Defithermol TR < Astragal PAN < Levegal PAN.

Temperatura la care începe difuziunea retarderilor în fibră este aceeași ca și pentru coloranți, după cum reiese din fig. 1, fiind cuprinsă între 65—70°C, temperatură ce coincide cu tranzițiile de ordinul II ale fibrei (metoda A.T.D.).

2. Există diferențe între acțiunea retarderului în cele două tipuri de tratamente : preliminar și simultan.

În cazul fibrei blocate există doi factori care determină o viteză mare de desorbție a retarderului la început și anume : concentrație mare de retarder în fibră pe de o parte și concentrație mare de colorant — înlocuitorul — în baie. Către sfîrșitul reacției concentrația retarderului în fibră este mică și viteza de sorbție este mică.

Pe de altă parte concentrația retarderului mare în baie (aproape de cea inițială) contribuie la mărirea vitezei lui de sorbție ceea ce face ca ultimele resturi de retarder din fibră să fie greu de înlocuit.

În ceea ce privește varianta de tratare simultană în care cei doi cationi, colorant și retardant, sînt prezenți în baie simultan, mecanismul retardării este de la început unul de competiție, înlocuire practic imediată a retardantului de către colorant, ceea ce face practic imposibilă acumularea primului în fibră.

3. Este rațională folosirea în practica industrială a coloranților de afinitate mică asociați cu retarderi de afinitate mică și a coloranților de afinitate mare cu retarderi de afinitate mare.

Primită la 16 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Rosenbaum S., Text. Res. J., **34**, *159*, 291 (1964).
2. Beckmann W., Bayer Farben Revue, *9*, 14 (1964).
3. Grindea M., *Tehnologia vopsirii și imprimării textilelor*. EDP, Buc., 1968.
4. Beckmann W., Glenz O., Mell. Textilber., **38**, 296, 783, 1 152 (1957).
5. Heimann S., Textil Ind., **68**, 509 (1966).
6. Beckmann W., Mell. Textilber., **39**, 1 121 (1958).
7. Landerl H. P. e. a., Amer. Dyes. Rep., **54**, 14 (1965).
8. Schiffner R. u. m., Faser u. Textil, **16**, 264 (1965).
9. Takaoka A. e. a., J. Soc. Fiber Sci. Tech., Jap., **21**, 18 (1965).
10. Duncacelle E., Teintex, *1*, 7—25 (1968).
11. Hornuff G., Faser u. Textil, *19*, 1—7 (1969).
12. Cohen S. e. a., Amer. Dyes. Rep., **47**, 325—328 (1958).

13. Grindea M., Hanganu A., *Introducere în tehnologia tinctorială a fibrelor sintetice.* Centrul de documentare şi publ. tehn. a M.I.U., Buc., 1972.
14. Beckmann W., Textil. Ind., **71**, 603–610 (1969).
15. Peters A. T., Textil Recorder, *3*, 58–61 (1966).
16. * * * Colour Index, Vol. II–IV, Ed. II.
17. Frey E., Textil Veredl., *1*, 70–73 (1966).
18. Burnthall E. V., Amer. Dyes. Rep., 684–691 (1963).
19. * * * B. S. 3 762 (1964), publ. ian. 1965, p. 80.
20. * * * Bul. Inf. Lab. Centr. Col. An. IV, **12**, 469 (1968).

PHÉNOMÈNES DE BLOCAGE CATIONIQUE DANS LA TEINTURE DES FIBRES ACRILIQUES AVEC DES COLORANTS CATIONIQUES

(Résumé)

Le présent travail a pour but l'étude des phénomènes de blocage cationique dans le système tinctorial, fibres acriliques—colorants cationiques. On a étudié l'interaction retardateur cationique—fibre acrilique en ce que concerne : la température de commençement de l'absorption, l'équilibre et la cinétique de réaction. Un autre objectif fut d'étudier la réaction fibre acrilique—colorant cationique—retardateur cationique en ce qui concerne la vitesse de remplacement du retardateur cationique par les colorants cationiques de haute et basse affinité (traitement préliminaire) et pour un colorant cationique par des agents cationiques de hautre et basse affinité (traitement simultané).

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM 1848 KÖNYVTÁR

Nr. coli tipar 4

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Iași str. Vasile Alecsandri nr. 6
sub comanda nr. 73
Republica Socialistă România

40822